Série A. nº 1 089
N° d'ordre : 1 112

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTORAT D'UNIVERSITÉ

PAR

Toshio HERAI

1re THÈSE

Contribution à l'étude de la décomposition du protoxyde de fer

2e THÈSE - **Propositions données par la Faculté**

Soutenues le 25 novembre 1964 devant la Commission d'examen

MM. J. BÉNARD, Président
P. G. LACOMBE, J. TALBOT } Examinateurs

ÉDITIONS MÉTAUX - 32, rue du Maréchal-Joffre - Saint-Germain-en-Laye (Seine-et-Oise)

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTORAT D'UNIVERSITÉ

PAR

Toshio HERAI

1re THÈSE

Contribution à l'étude de la décomposition du protoxyde de fer

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

2e THÈSE - **Propositions données par la Faculté**

Soutenues le 25 novembre 1964 devant la Commission d'examen

MM. J. BÉNARD, Président
P. G. LACOMBE, J. TALBOT } Examinateurs

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

PROFESSEURS

Doyen ..... **M. ZAMANSKY**

MM.	G. JULIA .... T		Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	PRENANT .... T		Anatomie et Histologie comparée.
	GRASSÉ .... T		Evolution des êtres organisés.
	PRÉVOST .... T		Chimie organique.
	WYART ..... T		Minéralogie et cristallogr.
	TEISSIER .... T		Zoologie.
	MANGENOT .. T		Biologie végétale (Orsay).
	P. AUGER .. T		Physique quantique et relativité.
	MONNIER .... T		Physiologie générale.
	PIVETEAU .... T		Paléontologie.
	ROCARD .... T		Physique (E.N.S.).
	CARTAN .... T		Mathématiques (E.N.S.).
	LAFFITTE .... T		Chimie générale.
	FAVARD .... T		Géométrie supérieure.
	COULOMB .... T		Physique du globe.
	Mlle COUSIN.. T		Biologie animale (S.P.C.N.).
	CHRÉTIEN .. T		Chimie minérale.
	P. DRACH.... T		Zoologie.
	KASTLER .... T		Physique (E.N.S.)
	EPHRUSSI .. T		Génétique.
	RIVIÈRE .... T		Géologie S.P.C.N. et sédim. (Orsay).
	GAUTHERET .. T		Biologie végétale (P.C.B.)
	R. LUCAS .... T		Recherches physiques.
	A. THOMAS .. T		Biologie cellulaire.
	ARNULF .... T		Optique appliquée.
	M. MORAND.. T		Enseignement de physique.
	SOLEILLET .. T		Physique (P.C.B.).
	FORTIER .... T		Mécanique expérimentale des fluides.
	PETIT ..... T		Biologie maritime.
	QUENEY .... T		Météorologie et dynamique atmosphérique.
	GALLIEN .... T		Embryologie.
	EICHHORN .. T		Botanique.
	DE CUGNAC .. T		Biologie végétale (S.P.C.N.).
	Mlle CAUCHOIS T		Chimie physique.
	THELLIER .. T		Physique du globe.
	L'HÉRITIER .. T		Biologie générale (Orsay).
	GRIVET ..... T		Radioélectricité (Orsay).
	PONCIN .... T		Mécanique générale.
	DUBREIL .... T		Arithmétique et théorie des nombres.
	QUELET ..... T		Chimie organique.
	CAGNIARD .... T		Géophysique appliquée.
	CHAMPETIER.. T		Chimie macromoléculaire.
	CUVILLIER .. T		Micropaléontologie.
	JUNG ..... T		Géologie.
MM.	TRILLAT .... T		Microscopie et diffraction électronique.
	WIEMANN .... T		Chimie organique et structurale.
	JACQUINOT .. T		Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
	VASSY ..... T		Physique de l'atmosphère.
	DESTOUCHES.. T		Théories physiques.
	AMIEL ..... T		Chimie générale.
	HOCART .... T		Minéralogie et cristallogr.
	J.-P. MATHIEU T		Physique optique.
	COUTEAUX .. T		Cytologie.
	MAY ..... T		Zoologie (Orsay).
	CHOQUET .... T		Théorie des fonctions et topologie.
	FELDMANN .. T		Biologie végétale marine.
	GUINIER .... T		Physique des solides (Orsay).
	JOST ..... T		Physiologie comparée.
	FORTET .... T		Calcul de probabilités et physique mathématique.
	SCHWARTZ .. T		Calcul différentiel et intégral.
	CHOUARD .. T		Physiologie végétale.
	MALAVARD .. T		Aviation (techn. aéronaut.)
	BRELOT .... T		Calcul différentiel et intégral.
	NORMANT .. T		Synthèse organique générale.
	BENARD .... T		Chimie minérale
	BUVAT ..... T		Botanique (E.N.S.).
	DUGUÉ ..... T		Statistiques mathématiques.
	SOULAIRAC .. T		Psychophysiologie.
	ULRICH .... T		Physiologie végét. appliquée.
	MARÉCHAL .. T		Optique théorique et appliquée.
	KIRRMANN .. T		Théories chimiques.
	CHADEFAUD .. T		Botanique.
	Mlle LE BRETON T		Physiologie de la nutrition.
	LELONG .... T		Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS .. T		Anatomie et histologie comparées.
	EHRESMANN .. T		Topologie algébrique.
	FRANÇON .... T		Physique (S.P.C.N.).
	GLANGEAUD .. T		Géographie physique et géologie dynamique.
	GODEMENT .. T		Mathématiques (M.P.C.).
	PISOT ..... T		Techn. math. de la physique
	ROCH (E.) .. T		Géologie.
	SCHATZMANN.. T		Astrophysique.
	TERMIER .... T		Géologie générale.

MM.	ZAMANSKY ..	T	Mathématiques générales.
	LENNUIER ..	T	Physique (M.G.P.).
	RIZET	T	Génétique (Orsay).
	ROUTHIER ..	T	Géologie appliquée.
	Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
	SOUCHAY	T	Chimie générale
	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
	BRUSSET	T	Chimie systématique.
	M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
	Mme CHAIX ..	T	Chimie biologique.
	Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
	BRUN	T	Mécanique théorique des fluides.
	LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
	Mme DUBREIL.	T	Mathématiques (agrégation).
	Mme LELONG .	T	Mathématiques II (E.N.S.).
	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
	COTTE	T	Physique électricité.
	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique
	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
	MICHEL A. ..	T	Chimie minérale (Orsay).
	OLMER	T	Energétique générale.
	ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
	GAUTHIER ..	T	Mécanique appliquée.
	BARCHEWITZ .	T	Chimie physique.
	BROSSEL	T	Physique atomique.
	BUSER	T	Physiologie comparée.
	CAMUS	T	Physiologie vég. (Orsay)
	CASTAING ..	T	Physique II thermo (Orsay).
	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
	NOIROT	T	Evolution des êtres organisés
	PANNETIER ..	T	Chimie générale.
	POSSOMPES ..	T	Zoologie.
	PULLMANN ..	T	Chimie quantique.
	TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
	TONNELAT ..	T	Biologie physico-chimique (Orsay).
	VILLE	T	Econométrie.
	WILLEMART ..	T	Chimie (P.C.B.).
	DODÉ	T	Chimie (Orsay)
	FREYMANN ..	T	Recherches physiques.
	GUINOCHET ..	T	Biol. vég. (S.P.C.N.) (Orsay).
	ROLLET	T	Chimie minérale.
	Mlle JOSIEN..	T	Chimie (S.P.C.N.).
	CHEVALLEY ..	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
	ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
	CHAPELLE ..	T	Physique I (Orsay).
	DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
	DENY	T	Mathématiques gén. (Orsay)
	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
	LUCAS G. ..	T	Géologie.
	ALLARD	T	Chimie physique.
	BERTHELOT ..	T	Physique fondamentale des Particules (Orsay).
	BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme	ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie.
MM.	FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
	M. JULIA	T	Etude des molécules complexes.
	LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.), Orsay.
	MAGAT		Physico-chim. des radio-élém.
	Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
	MONOD	T	Chimie du métabolisme.
	BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
	DE POSSEL ..	T	Analyse numérique.
	CHARLOT	T	Chimie analytique.
	LEMÉE	T	Ecologie Vég. (Orsay)
	GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
	CHATELET M..	T	Chimie (P.C.B.).
	JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
	MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
	BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
	BERTEIN	T	Electronique (Orsay).
	BOUISSIÈRES	T	Radiochimie.
	Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.
	ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.
	FRANC	T	Biologie animale (P.C.B.).
	SCHNELL ..		Botanique tropicale.
	STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.
	ACHER	T	Chimie biologique.
	BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
	BEAUMONT ..		Biologie animale (S.P.C.N.).
	BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
	BOURREAU ..	T	Botanique
	CURIE D. ..		Physique (M.G.P.).
	DURANT-DELGA	T	Géologie
	FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
	HELLER	T	Physiologie végétale.
	TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
	CAILLEUX ..	T	Géologie (S.P.C.N.).
	MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
	DAUDEL	T	Mécanique ond. appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
	Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.).
	Mme CHOQUET-BRUHAT ..	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	Mlle VEIL ..	T	Physiologie générale.
	LWOFF	T	Microbiologie.
	SIESTRUNCK..	T	Méc. phys. et expérimentale.
	LACOMBE	T	Métallurgie des mét. nucl. (Orsay).
	BROCHARD ..	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
	CABANNES ..	T	Mécanique générale.
	LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
	CAIRE		Géographie phys. et géol. dynamique.
	COMOLET	T	Mécanique des fluides.
	CORABŒUF ..	T	Physiologie animale (Orsay).
	DELLOUE		Physique de l'exosphère.
	GORENFLOT ..		Botanique II (Orsay).
	HOUILLON ..		Biologie animale P.C.B.
	JULLIEN J. ..		Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
	MALGRANGE ..	T	Tech. math. de la phys. (Orsay).
	OLIVIER		Antropologie.

	Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
	Blanc-Lapierre	T	Physique E.N.S. (Orsay).
	Chevaugeon..	T	Botanique (Orsay).
	Kahane	T	Mathématiques (Orsay).
	Samuel	T	Mathématiques E.N.S. féminines.
	Kourganoff..	T	Astronomie (Orsay).
	Thiry	T	Mécanique céleste.
	Abeles		Physique S.P.C.N.
	Amat	T	Physique P.C.B.
	Auboin	T	Géologie.
Mme	Benoit-Gueutal	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
MM.	Bougis		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
	Bruhat	T	Mathématiques M.P.C.
	Brunn	T	Géologie historique (Orsay).
	Chabbal	T	Physique M.G.P. (Orsay).
	Deheuvels ..	T	Mathématique propédeutique.
	D'Espagnat ..	T	Physique théorique (Orsay).
	Furon	T	Géologie S.P.C.N.
Mme	Gans	T	Génétique.
MM.	Geneves		Biologie végétale P.C.B.
	Guilbert ..		Physique (C.U.S. Orléans).
	Hupe	T	Pétrographie.
	Hollande ..	T	Biologie générale.
	Lions	T	Analyse numérique.
	Maitte	T	Chimie P.C.B.
	Meyer		Physique propédeutique.
	Nicolas		Géologie appliquée.
	Panigel		Biologie générale.
	Ravier		Pétrographie.
	Roseau	T	Mécan. théorique des fluides.
	Roubine	T	Electronique.
	Silber	T	Chimie P.C.B.
	Uebersfeld ..	T	Electronique.
	Yvon	T	Théories Physiques.
	Hervé	T	Mathématiques.
	Néron	T	Mathématiq. M.P.C. (Orsay).
Mme	Pecker-Wimel	T	Astrophysique.
MM.	Balkansky ..		Physique M.P.C.
	Le Corre ..	T	Electricité.
	Delcroix ..	T	Physique théorique (Orsay).
	Gourdin		Phys. Théoriq. des Hautes-Energies (Orsay).
	Lehmann ..	T	Physiq. Expér. des Hautes-Energies (Orsay).
	Nataf	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
	Echalier ..		Biologie animale P.C.B.
	Barraud		Physiologie cellulaire.
	Lioret		Physiologie végétale (Orsay).
	Dars		Géologie struc. et Géologie appliquée.
	Camefort ..	T	Botanique (agrégation).
	Vichniewsky	T	Mécanique industrielle.
	Blaquière ..		Electronique (Orsay).
	Arnous	T	Physique théorique.
	Tatibouet ..		Chimie (C.S.U. Orléans).
	Malliavin ..	T	Mathématique prop. (Orsay).
	Gaudemar ..		Chimie propédeutique.
	Perez y Jorba		Physique Exp. des Hautes-Energies (Orsay).
	David	T	Chimie (Agrég. Orsay).
	Brousse	T	Mécanique théorique.

Secrétaire général ..... R. Poullain.

AVANT-PROPOS

Cette étude a été effectuée au département « Physique » de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie Française.

Que M. ALLARD, Directeur Général de cet Institut, trouve ici l'expression de mes remerciements pour les parfaites conditions de travail qu'il m'a accordées.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. PLATEAU, Chef du département « Physique », à M. MANENC, Chef de service, qui m'a indiqué le sujet de cette étude et en a guidé la réalisation, à M. THOMAS, Ingénieur, dont le concours m'a été précieux pour la microscopie électronique, et à MM. MALLERET, SALMON, CHAUVEAU et BOURGEOT, pour leur aide dans l'exécution des expériences.

Je prie M. BENARD, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'a si souvent conseillé dans mon travail, d'accepter mes profonds remerciements.

Que MM. les Professeurs LACOMBE et TALBOT trouvent également ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

Je voudrais enfin exprimer ma gratitude envers M. HASHIMOTO, Directeur de l'Institut National de Recherches des Métaux de Tokyo, et la Société FUJI IRON AND STEEL, qui m'ont permis d'accomplir le stage au cours duquel j'ai pu réaliser cette étude.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

1. Diagramme d'équilibre fer-oxygène.
2. Structure du protoxyde de fer.
3. Décomposition isotherme au-dessous de 570 °C.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES. PREPARATION DU PROTOXYDE DE FER.

I.1. Oxydation.

I.1.1. Métal de base.
I.1.2. Oxydation dans H_2-H_2O.
I.1.3. Oxydation dans H_2-CO_2.

I.2. Monocristaux. Choix des cristaux et contrôle de la composition.

I.3. Echantillons polycristallins.

I.4. Traitements de revenu et polissage.

CHAPITRE II

ETUDE DU DEBUT DE LA DECOMPOSITION DE FeO.

II.1. Mise en évidence du stade de pré-précipitation par diffraction des rayons X.

II.2. Méthodes expérimentales. Amincissement.

II.3. Résultats.

II.3.1. Protoxyde saturé en fer ($Fe_{0,94_8}O$) (trempé depuis 1 050 °C).
II.3.2. Protoxyde riche en oxygène ($Fe_{0,92_6}O$).
II.3.3. Protoxyde très riche en oxygène ($Fe_{0,91_6}O$ et $Fe_{0,89_1}O$).

II.4. Discussion.

CHAPITRE III

ETUDE METALLOGRAPHIQUE.

III.1. Décomposition du protoxyde saturé en fer à 1 000 °C ($Fe_{0,94_8}O$).

III.2. Décomposition de $Fe_{0,92_4}O$).

III.3. Décomposition de $Fe_{0,88_8}O$).

III.4. Décomposition des monocristaux.

CHAPITRE IV

STRUCTURE DU PROTOXYDE DE FER OBTENU PAR TRANSFORMATION INVERSE DES ECHANTILLONS DECOMPOSES.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION AU THERMOMAGNETOMETRE.

V.1. Introduction.

V.2. Méthodes expérimentales.

V.2.1. Thermomagnétométrie.
V.2.2. Correction de la courbe thermomagnétométrique.
V.2.3. Préparation des échantillons.
V.2.4. Mesures.

V.3. Résultats.

V.3.1. Caractéristiques générales des courbes.
V.3.2. Analyse des courbes.
V.3.2.1. Portion des courbes correspondant à T_2.
V.3.2.2. Portion des courbes correspondant à T_3.
V.3.2.3.. Diagramme T.T.T.

V.4. Evolution micrographique du taux de décomposition.

V.4.1. Réaction T_2.
V.4.2. Réaction T_3.

V.5. Interprétation.

V.5.1. Théorie du processus de germination et et de croissance.
V.5.1.1. Description générale.
V.5.1.2. Calcul de Johnson-Mehl.
V.5.1.3. Calcul d'Avrami.
V.5.1.4. Germination localisée aux joints de grains.
V.5.1.5. Calcul d'Ilschner.
V.5.1.6. Comparaison aux résultats expérimentaux.
V.5.2. Interprétation des résultats obtenus avec FeO.
V.5.2.1. Transformation T_2.
V.5.2.2. Transformation T_3.

CHAPITRE VI

DISCUSSION GENERALE.

VI.1. Justification thermodynamique des 3 stades.

VI.2. Transformation T_1.

VI.3. Transformation T_2.

VI.4. Transformation T_3.

CONCLUSIONS.

BIBLIOGRAPHIE.

Contribution à l'étude de la décomposition du protoxyde de fer

par **Toshio HERAI**

Introduction

Le but de ce travail est de préciser certains aspects de la décomposition du protoxyde de fer au-dessous de 570 °C. Un nombre important de travaux a été consacré à ce sujet depuis la première étude de Chaudron [1] publiée en 1921, mais avant d'en résumer les résultats, il est nécessaire de rappeler quelques particularités du diagramme d'équilibre fer-oxygène et de la structure du protoxyde de fer.

1. — DIAGRAMME D'EQUILIBRE FER-OXYGENE.

Le diagramme établi par Darken et Gurry [2] est reproduit sur la figure 1. Du côté de l'oxygène, l'hématite (Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4) sont stables à toutes températures jusqu'au point de fusion. Par contre, du côté du fer, le protoxyde a un domaine de stabilité qui se situe au-dessus de 570 °C et s'étend lorsque la température s'élève. La composition stoechiométrique FeO n'existe pas à l'équilibre, le rapport O/Fe est toujours supérieur à l'unité. La position de la frontière du côté du fer et la température de l'eutectoïde, voisine de 570 °C, sont connues avec une bonne certitude, mais il y a quelques divergences d'opinion au sujet de la limite du côté de la magnétite [2 à 7]. Nous n'insisterons pas sur ce sujet qui n'est pas essentiel pour la présente étude.

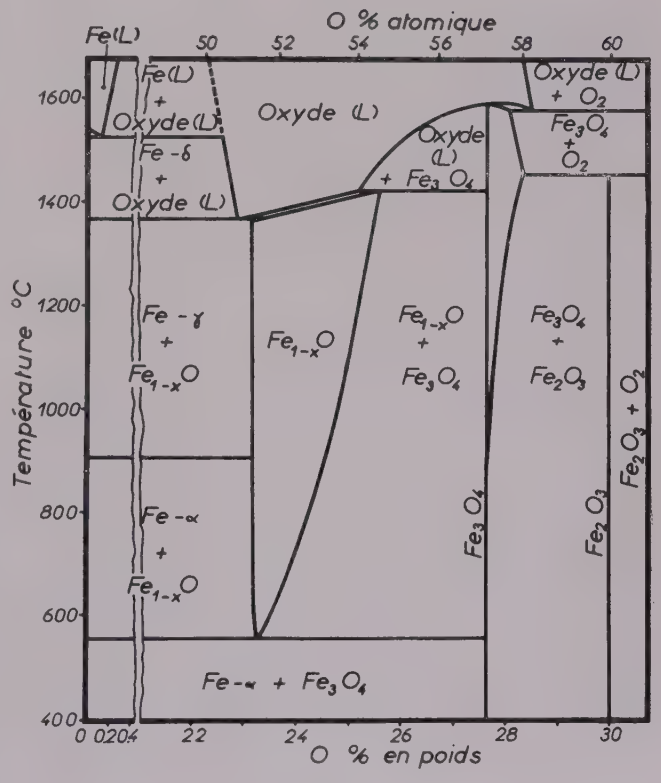


FIG. 1

Diagramme d'équilibre du système fer-oxygène, d'après Darken et Gurry [2].

2. — STRUCTURE DU PROTOXYDE DE FER.

La structure du protoxyde de fer est basée sur une maille du type NaCl; le paramètre de l'oxyde stable à 1 000 °C, mesuré à la température ambiante après trempe, varie de 4,281 à 4,311 Å en fonction de la composition [5]. La structure peut être considérée comme un empilement compact d'ions oxygène. Les cations de fer sont situés dans les interstices octaédriques de cet empilement. La non-stoechiométrie est due à la présence de lacunes de fer [3], dont on a prouvé l'existence en mesurant le paramètre de la maille et la densité en fonction de la composition [5, 8].

Quelques auteurs ont observé des raies de diffraction des rayons X que l'on ne peut pas rattacher à la maille simple du type NaCl. Collongues [8] les a attribuées à une nouvelle maille qui résulterait d'une transformation martensitique du protoxyde riche en oxygène et Roth [9] à une impureté qu'il n'a pas pu identifier. Une étude plus récente sur des monocristaux [10] montre qu'elles seraient plutôt dues à un arrangement ordonné des lacunes de fer dans une « supermaille ».

La présence des lacunes de fer s'accompagne de celle d'ions Fe^{3+} nécessaires pour conserver la neutralité électrique du cristal, à raison de deux ions Fe^{3+} pour une lacune.

3. — DECOMPOSITION ISOTHERME AU-DESSOUS DE 570 °C.

Nous avons vu que le protoxyde de fer n'est stable qu'au-dessus de 570 °C. Au-dessous de cette température, il se transforme en un mélange de fer et de magnétite. La réaction s'écrit en tenant compte de la non-stoechiométrie :

$$4\ Fe_{1-x}O \rightarrow Fe_3O_4 + (1 - 4x)\ Fe \quad (1)$$

Chaudron et Forestier [11] ont montré que la vitesse de décomposition est maximale vers 480 °C.

Du point de vue micrographique, on observe, aux températures voisines de 570 °C, des structures analogues à celles résultant de la transformation des aciers, structures lamellaires du type perlitique, constituées de magnétite et de fer. Cependant, leur apparition est précédée d'une précipitation de fer aux joints des grains [8] et autour des précipités primaires de fer lorsqu'il y a du fer métallique en excès [12, 13]. Vers 480 °C, le fer et la magnétite apparaissent simultanément [12, 13] et au-dessous de cette température la magnétite précipite la première [8, 12, 14]. Il apparaît ensuite une structure du type troostitique contenant du fer et de la magnétite [8].

Fischer et ses collaborateurs [12, 13] ont observé l'apparition de la magnétite pour les températures de transformation comprises entre 570 et 150 °C, mais ils n'ont pas fait une étude détaillée de la microstructure et n'ont pas vu les relations qui existent entre les différentes phases de la décomposition. Cependant, ils ont retrouvé l'augmentation du paramètre de la maille de la matrice consécutive à la précipitation de Fe_3O_4 que Bénard avait signalée autrefois [14]. Cette augmentation de paramètre est due à l'enrichissement en fer de la matrice qui conduit à un protoxyde métastable. Elle n'a lieu, pour les échantillons saturés en fer à haute température, qu'au-dessous de 480 °C, température vers laquelle la magnétite et le fer apparaissent simultanément. Entre 480 et 570 °C, au contraire, le fer précipite et la matrice s'appauvrit avant que la magnétite ne se forme. Il y a donc, à chaque température, une composition limite pour le protoxyde métastable dont la formule peut s'écrire $Fe_{1-y}O$.

Si l'on part d'un échantillon répondant à la formule $Fe_{1-x}O$, on rencontre trois cas :

1° — $x < y$ (par exemple entre 480 et 570 °C pour le protoxyde saturé en fer à haute température). La transformation s'effectue en deux stades qui correspondent aux réactions :

$$Fe_{1-x}O \rightarrow Fe_{1-y}O + (y - x)\ Fe \quad (2)$$

et

$$4\ Fe_{1-y}O \rightarrow (1 - 4y)\ Fe + Fe_3O_4 \quad (3)$$

2° — $x = y$. Il y a une seule réaction :

$$4\ Fe_{1-x}O \rightarrow Fe_3O_4 + (1 - 4x)\ Fe \quad (1)$$

3° — $x > y$. Il y a deux réactions successives :

$$Fe_{1-x}O \rightarrow \frac{1 - 4x}{1 - 4y} Fe_{1-y}O + \frac{x - y}{1 - 4y} Fe_3O_4 \quad (4)$$

puis la réaction (3).

Hoffmann [15] a déterminé la courbe des variations de y en fonction de la température. Elle est représentée sur la figure 2 et sépare le plan en deux domaines. Dans le domaine de droite, on observe la réaction (4) suivie de la réaction (3) et dans le domaine de gauche, les réactions (2) et (3), tandis que la réaction (1) a lieu seule, au voisinage de la courbe. Ces conclusions sont cependant insuffisantes pour expliquer toutes les observations [16].

La cinétique de la transformation a été étudiée pour la première fois par Chaudron et

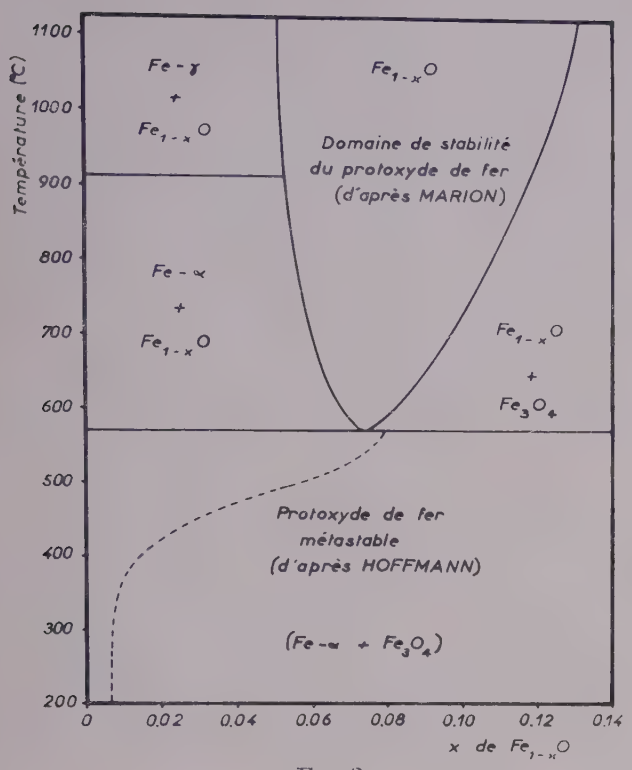


FIG. 2

Domaine de stabilité du protoxyde de fer [5] et courbe indiquant la composition du protoxyde métastable enrichi en fer [15].

Forestier [11], à l'aide de la dilatométrie, puis par Bénard [17], par Nowotny et Halla [18] et plus récemment par Collongues [8]. Ce dernier auteur a utilisé la diffraction des rayons X pour suivre la transformation. Il a analysé à partir de la théorie de Volmer et Becker sur la germination et la croissance, les courbes qui donnent le taux de transformation en fonction du temps. L'interprétation qu'il a donnée est valable, comme nous le verrons, dans certains domaines de température où la réaction est simple, mais elle ne l'est plus lorsque la réaction se produit en plusieurs stades.

On peut donc retenir des résultats précédents que la réaction de décomposition se produit en plusieurs stades, mais que l'étude de ces stades n'a pas été approfondie par suite du manque de sensibilité des méthodes et que l'on n'en a pas tenu compte pour l'étude de la cinétique. De plus, de nombreuses observations n'ont pas reçu d'explication. Nous avons entrepris une étude sur ce sujet en profitant des progrès récents réalisés en ce qui concerne les méthodes métallographiques. Les résultats nouveaux ainsi obtenus sont exposés dans les pages qui suivent.

Dans le premier chapitre, nous décrirons les méthodes de préparation du protoxyde de fer.

Le deuxième chapitre sera consacré au début de la décomposition de FeO.

Cette étude fait partie d'un travail d'équipe. Les observations que nous avons faites par microscopie électronique sont le complément d'essais effectués par diffraction des rayons X. Pour la clarté de l'exposé, nous en rappellerons tout d'abord les résultats.

Nous présenterons dans le troisième chapitre nos observations au microscope optique des autres stades de la décomposition.

Dans le quatrième chapitre, nous examinerons la structure du protoxyde qui résulte de la transformation inverse des échantillons décomposés.

Nous exposerons ensuite, dans le cinquième chapitre, les résultats de l'étude de la cinétique de la transformation, obtenus à l'aide du thermomagnétomètre et ce mémoire sera terminé par la discussion générale.

CHAPITRE PREMIER

Méthodes expérimentales - Préparation du protoxyde de fer

Les essais ont été effectués sur des échantillons monocristallins et polycristallins obtenus par oxydation totale de plaquettes de fer pur dans une atmosphère dont la pression partielle d'oxygène est contrôlée.

I.1 — OXYDATION.

I.1.1. — Métal de base.

Le métal de départ est du fer électrolytique refondu sous vide afin d'éliminer principalement l'oxygène. Son analyse type est la suivante :

Elément	C	O	P	Si	Al	Mn
Teneur en p. p. m.	30	20	30	20	20	15

On usine à partir du lingot cylindrique de 6 cm environ de diamètre des plaquettes de $50 \times 10 \times 1$, $50 \times 10 \times 2$ ou $50 \times 10 \times 3$ mm qui sont ensuite polies mécaniquement, puis électrolytiquement.

L'oxydation est effectuée de deux manières différentes : dans un mélange H_2 — H_2O ou dans un mélange H_2 — CO_2.

I.1.2. — Oxydation dans H_2 — H_2O.

Les réactions d'équilibre s'écrivent :

$$(1 - x)\ Fe + \frac{1}{2}\ O_2 \rightleftharpoons Fe_{1-x}O$$

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}\ O_2$$

avec

$$K_p = \frac{P_{H_2} \times P_{O_2}}{P_{H_2O}} = \text{const.}$$

P_{H_2O}, P_{H_2} et P_{O_2} représentent respectivement la pression partielle de H_2O, H_2 et O_2. K_P est la constante d'équilibre rapportée aux pressions partielles. Si celles-ci sont exprimées en atmosphères, elle est de l'ordre de 10^{-7} à 1 000 °C. P_{O_2} est donnée par :

$$P_{O_2} = \left(K_p \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2$$

La composition du protoxyde de fer à l'équilibre est déterminée par la température et par P_{O_2}

L'oxydation est effectuée dans l'appareil représenté par le schéma de la figure 3. L'hydrogène purifié passe dans un saturateur à vapeur d'eau. Le saturateur est composé de quatre barboteurs en cascade, immergés dans un bain d'huile, dont la température est réglée à ± 0,1 °C à l'aide d'un thermostat à mercure. Le premier barboteur est vide; il sert à préchauffer le gaz. Le deuxième et le troisième sont remplis d'eau distillée et servent à saturer l'hydrogène. Le quatrième est vide; les gouttes d'eau qui peuvent avoir été entraînées par le gaz s'y déposent. Le rapport P_{H_2O}/P_{H_2} du mélange gazeux sortant du saturateur est déterminé par la température du bain d'huile. Ce mélange est conduit à travers une tubulure réchauffée électriquement dans le tube laboratoire de silice d'un four horizontal. L'échantillon est fixé sur une nacelle solidaire d'une tige en alliage nickel-chrome. L'autre extrémité de la tige est munie d'un noyau de fer destiné à la commande du mouvement de translation à l'aide d'une bobine d'induction. Le noyau coulisse dans un tube de pyrex fermé.

On place d'abord l'échantillon dans la partie froide du four et quand la température a atteint la valeur désirée, on le transporte dans la zone chaude. La température du four est régulée par un système à tige dilatable. Elle est mesurée à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié. A la fin de l'oxydation, on ramène l'échantillon dans la partie du tube située à l'extérieur du four qui est refroidie par arrosage avec de l'eau.

La grosseur des grains de protoxyde dépend non seulement de la température du four et de la pression partielle d'oxygène du mélange gazeux, mais aussi de l'épaisseur des plaquettes, lorsqu'il s'agit de l'oxydation totale du métal. L'oxydation d'une plaquette peu épaisse, à basse température, dans une atmosphère peu oxydante, conduit en général à des grains assez fins et fortement polygonisés. Par contre, l'oxydation d'une plaquette épaisse — 2 à 3 mm — à température élevée et dans une atmosphère assez oxydante conduit à des grains assez gros et peu polygonisés. Certains de ces grains peuvent encore grossir pendant un recuit ultérieur à très haute température.

Dans ces conditions, des monocristaux de taille convenable peuvent être obtenus de la façon suivante : après l'oxydation de la pla-

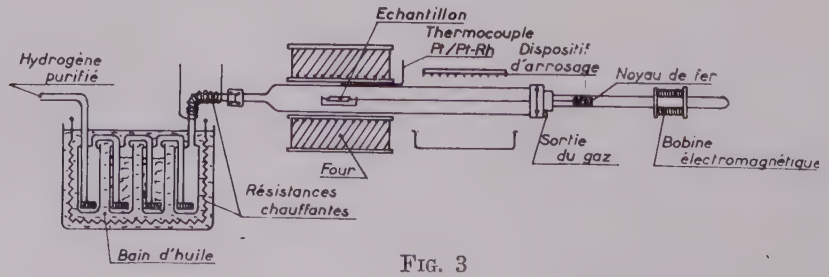


FIG. 3
Schéma de l'appareil H_2 — H_2O.

quette de 2 à 3 mm d'épaisseur pendant 16 heures à 1 050 °C dans un mélange H_2 — H_2O dont le rapport P_{H_2O}/P_{H_2} est égal à 5, l'échantillon est recuit dans une enveloppe de fer, pendant 40 à 64 heures, à 1 270 °C, sous vide. Les grains de protoxyde qui résultent de ce traitement atteignent très souvent une dimension de 10 à 20 mm. Ils contiennent très peu de sous-joints et sont saturés en fer.

I.1.3. — Oxydation dans H_2 — CO_2.

La pression partielle P_{O_2} d'équilibre avec $Fe_{1-x}O$ est obtenue dans le mélange par les trois réactions :

$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO;$$

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2\ O_2;$$

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2\ O_2.$$

P_{O_2} augmente en fonction du rapport P_{CO_2}/P_{H_2}.

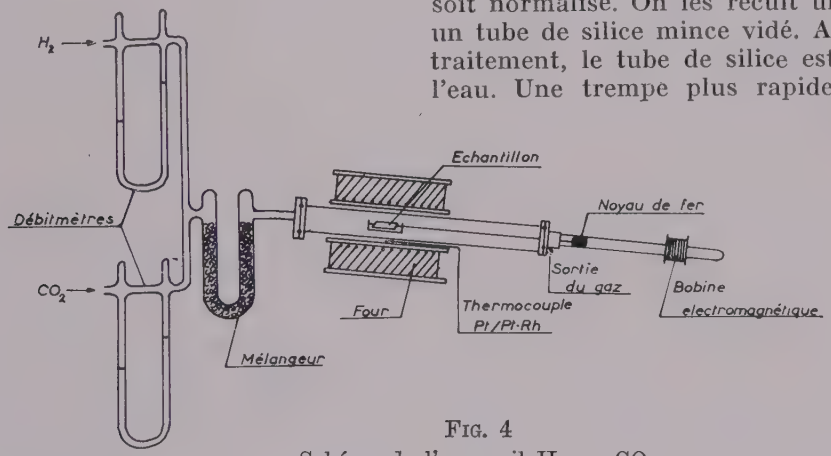


FIG. 4
Schéma de l'appareil H_2 — CO_2.

L'appareillage est un peu plus simple que précédemment. La figure 4 en montre le schéma. Les gaz, CO_2 et H_2, sont séchés. Ils passent chacun à travers un débitmètre, puis arrivent au mélangeur qui est constitué d'une colonne remplie de billes de verre. Le mélange pénètre ensuite dans un tube de mullite, placé dans un four horizontal. Les systèmes de fixation et de translation de l'échantillon sont analogues à ceux de l'appareil H_2 — H_2O.

L'influence des conditions d'oxydation des plaquettes sur la grosseur de grains du protoxyde est la même que dans le cas de l'oxydation dans H_2 — H_2O. Si l'on effectue l'oxydation à 1 100 °C et P_{CO_2}/P_{H_2} voisin de 3,5 pendant au moins 48 heures, l'oxydation est totale et les grains atteignent environ 10 mm de diamètre et quelquefois 15 à 20 mm. Ils contiennent plus de sous-joints que les grains obtenus par recuit à 1 270 °C. Leur composition est celle qui correspond à la pression partielle d'oxygène définie par le rapport P_{CO_2}/P_{H_2} du mélange.

I.2. — MONOCRISTAUX. CHOIX DES CRISTAUX ET CONTROLE DE LA COMPOSITION.

Des grains de taille convenable — 10 mm de diamètre — sont isolés et examinés aux rayons X par la méthode du diagramme de Laue en retour. La grande face est souvent approximativement parallèle à un plan {100} et les cristaux pour lesquels la désorientation entre la grande face et le plan (100) est inférieure à 5° sont sélectionnés.

Les cristaux saturés en fer sont traités à nouveau à 1 050 °C pour que leur état initial soit normalisé. On les recuit une heure dans un tube de silice mince vidé. Au terme de ce traitement, le tube de silice est trempé dans l'eau. Une trempe plus rapide sans tube de silice provoque en effet une fissuration importante due au choc thermique. La trempe dans le tube n'évite pas un léger début de décomposition.

Les monocristaux préparés dans le mélange H_2 — CO_2 sont riches en exygène. Pour les saturer en fer on les met en contact avec de la poudre de fer à 1 050 °C sous vide durant au moins 16 heures. On normalise leur état, comme il a été indiqué précédemment.

D'autres compositions sont obtenues en traitant des cristaux dans le mélange H_2 — H_2O, la température du four étant fixée à 1 050 °C. La température du saturateur est choisie

d'après les données epérimentales de Marion [5]. Le traitement dure de 40 à 72 heures, ce qui permet d'obtenir des échantillons homogènes. On les recuit ensuite une heure à 1 050 °C sous vide dans une nacelle de platine et on les trempe. Dans tous les cas la composition est vérifiée par la mesure de paramètre par diffraction des rayons X en utilisant la relation qui existe entre le paramètre et la composition [5].

1.3. — ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS.

Les conditions particulières suivantes sont utilisées pour l'obtention d'échantillons polycristallins saturés en fer : les plaquettes de fer ont 1 mm d'épaisseur, elles sont oxydées à 1 050 °C dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau tel que $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$ par exemple. Au bout de 3 heures, l'épaisseur de l'oxyde sur chacune des faces de la plaquette atteint 0,5 mm environ et l'oxydation est arrêtée. L'échantillon est recuit dans de la poudre de fer à 1 000 ou 1 050 °C, sous vide, pendant au moins 16 heures. On le débarrasse ensuite de la poudre métallique qui l'entoure par immersion dans de l'acide nitrique. Un dernier recuit d'une heure sous vide est terminé par une trempe à l'eau sous tube de silice.

Le paramètre de la maille de l'oxyde ainsi préparé est 4,311 Å, ce qui correspond à $Fe_{0,94_8}O$ (saturation en fer à 1 000 °C). L'homogénéité de la composition a été vérifiée à l'aide de la microsonde électronique.

Chaque échantillon se compose donc de deux couches de protoxyde entre lesquelles on trouve encore du métal et où les grains cristallins ont de 1 à 2 mm de diamètre et sont divisés en sous-grains de dimensions très variées.

Les échantillons riches en oxygène ont été préparés par oxydation totale de plaquettes de 1 mm d'épaisseur à 1 050 °C et dans une atmosphère telle que le rapport P_{H_2O}/P_{H_2} correspond à la composition visée [5]. Nous avons ainsi obtenu deux séries d'échantillons : l'une pour $P_{H_2O}/P_{H_2} = 1,5$ et l'autre pour $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$.

La durée d'oxydation a été assez longue pour que la couche d'oxyde soit de composition homogène. En effet, tant qu'il subsiste du fer, l'oxyde est en équilibre avec l'atmosphère à l'interface oxyde-gaz et avec le métal à l'interface métal-oxyde [8]. Pour avoir la composition en équilibre avec l'atmosphère dans toute l'épaisseur, il faut donc laisser l'échantillon dans le four longtemps après la disparition du métal. Comme les valeurs du paramètre de la maille après 16, 40 et 64 heures à 1 050 °C pour $P_{H_2O}/P_{H_2} = 1,5$ étaient respectivement 4,301, 4,300 et 4,301 Å et que les anneaux de diffraction étaient assez fins, nous avons admis qu'un maintien de 16 heures à 1 050 °C est suffisant pour arriver à l'équilibre.

A la fin de l'oxydation, les échantillons sont refroidis assez lentement dans l'appareil et il s'ensuit une légère décomposition. L'homogénéisation est à nouveau obtenue par un traitement d'une heure à 1 050 °C sous vide dans un tube de silice à parois minces, qui est ensuite trempé dans l'eau.

Le paramètre du protoxyde préparé pour $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$ est de 4,287 Å. Les compositions correspondant aux paramètres 4,301 et 4,287 Å [5] sont respectivement $Fe_{0,92_4}O$ et $Fe_{0,88_8}O$. Les grains cristallins ont de 1 à 2 mm de diamètre et sont divisés en sous-grains. La trempe dans le tube est suffisamment rapide pour éviter la décomposition dans $Fe_{0,92_4}O$ mais dans $Fe_{0,88_8}O$ on trouve des précipités de magnétite.

1.4. — TRAITEMENTS DE REVENU ET POLISSAGE.

Les échantillons subissent un revenu à des températures comprises entre 150 et 550 °C. Pour un revenu de courte durée jusqu'à une heure, ils sont attachés au bout d'une tige métallique et introduits dans le four préalablement réglé, à travers un petit trou percé dans un des bouchons de brique. L'oxydation superficielle qui résulte de ce traitement n'est pas très importante et on peut facilement enlever la couche oxydée par polissage mécanique. Pour des traitements de plus d'une heure, l'échantillon est scellé sous vide dans une ampoule de pyrex. On le refroidit après le revenu à l'aide d'un jet d'air comprimé, car la trempe à l'eau directe produit ici aussi une fissuration importante.

L'observation microscopique est effectuée en général sur la grande face et quelquefois sur une section après polissage et attaque. On procède si cela est nécessaire à un enrobage (dans de la résine, de l'alliage de Wood ou de la

bakélite) pour faciliter le polissage mécanique, pour lequel on utilise successivement les différents papiers émeris et la pâte de diamant. La finition s'obtient par polissage électrolytique ou chimique, pour lesquels trois méthodes différentes ont été mises au point. Les conditions expérimentales en sont précisées ci-dessous.

POLISSAGE ELECTROLYTIQUE.

1) H_2SO_4 ..... 135 cm³
H_3PO_4 (à 85 %).. 820 cm³
CrO_3 ..... 160 g

Densité de courant : 1 à 2 A/cm². Cathode de plomb.

Ce bain polit le protoxyde, très peu la magnétite et il attaque fortement le fer.

2) H_3PO_4 (à 85 %).. 500 cm³
Butoxyl éthanol .. 500 cm³

Densité de courant : 1 à 4 A/cm². Cathode de plomb.

Ce bain polit le protoxyde et la magnétite, mais la vitesse de dissolution est plus grande pour le protoxyde.

POLISSAGE CHIMIQUE :

H_3PO_4 (à 85 %) .... 900 cm³
Eau distillée ..... 100 cm³

Ce bain polit très rapidement le protoxyde à toutes les températures entre 60 et 140 °C et la magnétite vers 140 °C. Les deux constituants sont polis au même temps vers 140 °C. Fe_3O_4 est mis en relief entre 60 et 80 °C.

Les surfaces ainsi préparées sont convenables pour l'observation sans attaque ultérieure; mais on accentue le constraste en attaquant avec du chloral (40 % d'acide chlorhydrique dans l'alcool).

CHAPITRE II

Étude du début de la décomposition de FeO

Les diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons monocristallins de protoxyde saturés en fer et trempés doucement montrent l'existence d'une diffusion anormale au voisinage immédiat des taches de Bragg. Cette diffusion ne se produit pas après une trempe rapide, mais elle est observée à nouveau si cette trempe est suivie d'un revenu à une température inférieure à 310 °C. L'étude systématique de ce phénomène a été entreprise parallèlement par diffraction des rayons X et par micrographie électronique. Nous rappellerons les résultats obtenus par la première méthode avant de parler de l'étude au microscope électronique.

II.1. - Mise en évidence du stade de pré-précipitation par diffraction des rayons X [19, 20]

Les monocristaux saturés en fer et trempés rapidement depuis 1 050 °C ne donnent que les taches de Bragg caractéristiques de la maille du type NaCl. On voit apparaître sur les diagrammes, après un revenu de 10 minutes à 300 °C par exemple, des taches supplémentaires : taches satellites et taches de surstructure.

Les taches satellites sont situées au voisinage immédiat des taches principales. Leur position correspond à des nœuds situés sur les rangées $< 100 >$ du réseau réciproque. On en trouve une paire pour *h*OO, deux paires pour *hk*O et trois paires pour *hkl*. Les satellites sont d'autant plus près de la tache principale que le temps du vieillissement est plus long, et les taches de la magnétite apparaissent plus ou moins rapidement suivant la température. On n'observe les satellites qu'après des revenus à des températures inférieures à 310 °C. Ils sont fins après revenu à 300 °C et deviennent d'autant plus flous que la température de vieillissement est plus basse. Les satellites situés de part et d'autre d'une réflexion n'ont pas la même intensité.

Les taches de surstructure sont très différentes des taches satellites et apparaissent en même temps. Elles sont floues au début, puis

s'intensifient et s'affinent. Leur emplacement ne change pas sensiblement au cours du revenu. Il ne dépend pas non plus de la température, ni de la composition initiale de la matrice. On trouve ces mêmes taches sur les diagrammes obtenus à l'aide d'échantillons à l'état trempé et dont la composition est voisine de $Fe_{0,91_0}O$, mais n'y observe pas de satellites même après vieillissement.

Notons qu'il existe deux types de surstructure pour le protoxyde riche en oxygène. La première surstructure appelée P' correspond à une période comprise entre 2,5 et 2,8 fois le paramètre de la maille du type NaCl, la deuxième, P'', observée pour une teneur en oxygène encore plus élevée, à 5 fois environ.

Les résultats précédents s'interprètent en supposant l'existence d'une lacune de miscibilité métastable dans le diagramme fer-oxygène. Cette lacune de miscibilité serait limitée du côté du fer à une composition proche de celle du protoxyde stoechiométrique (P) et du côté de l'oxygène au voisinage de la composition $Fe_{0,92_0}O$. La limite supérieure est située vers l'isotherme 320 °C.

A l'état trempé les lacunes de fer sont réparties au hasard dans les sites octaédriques. Des zones enrichies en lacunes bordées de zones enrichies en fer se forment lors du revenu. Ces zones restent cohérentes; il y a contraction du réseau dans les zones riches en oxygène et expansion de celui-ci dans les zones riches en fer, mais le paramètre moyen reste celui de la matrice initiale. La forme et la disposition des satellites obtenus après vieillissement vers 300 °C indiquent que les zones qui se forment sont des plaquettes parallèles à chaque famille de plans {100}. La distance inter-réticulaire ne varie que dans la direction qui leur est perpendiculaire. La présence des taches de surstructure montre que les lacunes de fer dans les zones enrichies en oxygène sont ordonnées (P').

En ce qui concerne la répartition des zones il y a deux modèles que la diffraction des rayons X ne permet pas bien de discriminer : modulation quasi périodique ou dispersion au hasard.

Le rapprochement des satellites de la tache principale en fonction de la durée du vieillissement est lié à l'augmentation de l'épaisseur des plaquettes. Dans le cas de la modulation périodique les plaquettes de dimensions importantes croissent au dépens des plus petites.

Enfin, la quantité relative des phases P et P' est déterminée par la composition initiale de l'oxyde. P' augmente avec la teneur en oxygène.

II.2. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. AMINCISSEMENT.

L'observation au microscope électronique a été effectuée par transmission sous une tension d'accélération de 100 kV sur des lames minces préparées à partir des monocristaux.

Un diagramme de diffraction de rayons X par la méthode du cristal oscillant est effectué sur chaque échantillon avant l'amincissement afin d'en comparer le résultat à celui de l'observation au microscope électronique.

Pour qu'un échantillon soit traversé par un faisceau d'électrons de 100 keV il faut en réduire l'épaisseur à 1 000 Å environ. Des techniques d'amincissement ont été développées ces dernières années pour certains métaux, pour des cristaux ioniques (MgO) ou pour des éléments semi-conducteurs (Ge, Si, par exemple). Cependant la méthode doit être mise au point pour chaque matériau et dans le cas du protoxyde, nous avons dû en essayer plusieurs : bombardement ionique, polissage électrolytique et polissage chimique. C'est la dernière technique qui a donné le meilleur résultat et que nous allons décrire.

L'épaisseur de l'échantillon est réduite d'abord mécaniquement jusqu'à 0,3 mm par abrasion sur du papier émeri, puis jusqu'à 0,1 mm par dissolution chimique. Le bain utilisé est celui que nous avons décrit dans le chapitre précédent. Son pouvoir de dissolution augmente en fonction de la température. Cependant, vers 140 °C, la dissolution n'est pas très uniforme et des trous apparaissent à la surface. La température optimale d'emploi est située entre 90 et 110 °C.

L'amincissement final est effectué également par dissolution chimique, par une méthode d'un principe analogue à celle de Brooker et Stickler [21]. La figure 5 montre le schéma du montage. L'acide traverse un tube de pyrex, chauffé électriquement et terminé par un ajutage. Le jet qui en sort frappe la surface de l'échantillon placé perpendiculairement. Celui-ci est un carré de 3 mm de côté obtenu par clivage de l'échantillon préaminci à 0,1 mm. Il peut ainsi être placé directement

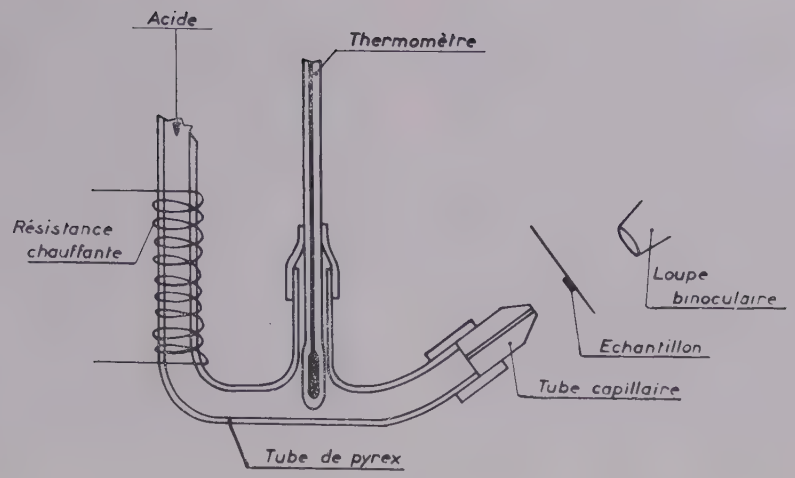


FIG. 5
Schéma du dispositif utilisé pour la préparation des lames minces.

dans le porte-objet du microscope électronique. Ce carré est maintenu sous le jeu d'acide chaud de la façon suivante : une plaquette d'acier inoxydable de 15 × 20 mm environ est percée en son centre d'un trou de 1,5 mm de diamètre. On colle l'échantillon sur le trou avec du vernis. Ce vernis sert également à protéger le bord de l'échantillon contre une dissolution trop rapide. L'ensemble est maintenu en face de l'ajutage à l'aide d'une pince.

On règle la température de l'acide entre 80 et 90 °C. L'épaisseur se réduit régulièrement. On retourne l'échantillon de temps en temps pour l'amincir des deux côtés. Lorsque l'épaisseur est suffisamment réduite — peu avant l'apparition de trous — on dissout le vernis dans de l'acétone. On continue l'amincissement dans le jet d'acide en tenant l'échantillon à l'aide d'une pince fine. Il est important de débarrasser l'échantillon de ce vernis avant l'attaque finale pour éviter la contamination. On arrête la dissolution dès qu'un trou apparaît. On rince l'échantillon successivement dans de l'eau distillée, de l'alcool et de l'éther, puis on le sèche. Il y a souvent autour du trou des régions de très faible épaisseur, transparentes à la lumière rouge ou jaune; elles conviennent pour l'observation au microscope électronique.

Des répliques de carbone ont été préparées et examinées afin d'obtenir des renseignements complémentaires.

II.3. — RÉSULTATS.

II.3.1. - Protoxyde saturé en fer ($Fe_{0,94_8}O$) (trempé depuis 1 050 °C)

On n'observe pour le protoxyde saturé en fer à 1 050 °C et trempé qu'une très faible diffusion anormale sur les diagrammes de diffraction des rayons X. L'examen au microscope électronique montre une structure mal définie (fig. 6) et le diagramme de diffraction électronique correspondant (fig. 7) comporte des taches de surstructure, larges et faibles, ainsi que des taches de magnétite. La présence de taches de surstructure indique qu'il y a déjà formation durant la trempe de zones enrichies en lacunes (P'). Les satellites qui devraient leur correspondre sont trop près des taches principales pour être observés sur le diagramme de diffraction des électrons.

Les taches de magnétite sont toujours visibles sur les diagrammes de diffraction électronique, quels que soient le traitement et la composition, tandis qu'on n'en trouve pas sur les diagrammes de diffraction des rayons X. Leur intensité est indépendante du traitement de revenu, mais semble augmenter pendant l'observation dans le microscope. Un diagramme de diffraction électronique obtenu par réflexion en montre également de très intenses. Elles pourraient donc provenir d'une couche superficielle très mince de magnétite,

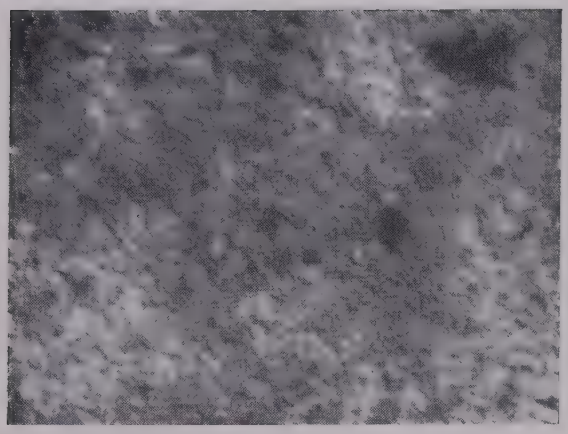


FIG. 6 (×60 000)
$Fe_{0,94_8}O$ après trempe depuis 1 050 °C.

FIG. 7
Diagramme de diffraction électronique correspondant à la figure 6.

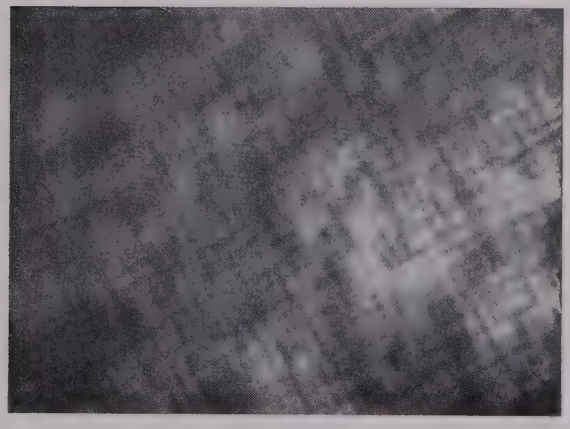


FIG. 8 (× 60 000)
$Fe_{0,94_5}O$ ayant subi un revenu de 5 minutes à 300 °C.

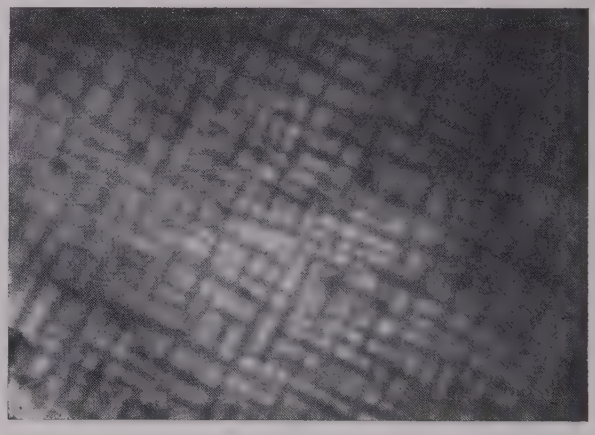


FIG. 9 (× 60 000)
$Fe_{0,94_3}O$ ayant subi un revenu de 20 minutes à 300 °C.

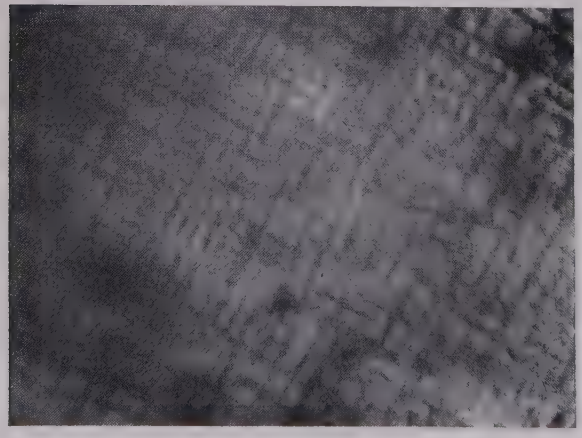


FIG. 10 (× 60 000)
$Fe_{0,94_8}O$ ayant subi un revenu de 20 minutes à 300 °C.

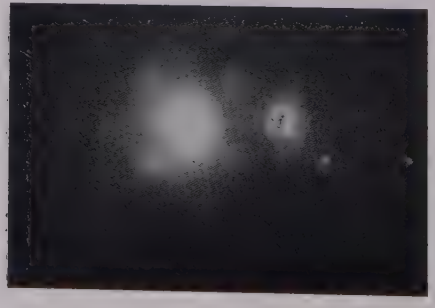


FIG. 11
Diagramme de diffraction électronique correspondant à la figure 10.

FIG. 12 (× 60 000)
$Fe_{0,94_8}O$ ayant subi un revenu de 40 minutes à 300 °C.

FIG. 13 (× 60 000)
$Fe_{0,94_8}O$ ayant subi un revenu de 16 heures à 200 °C.

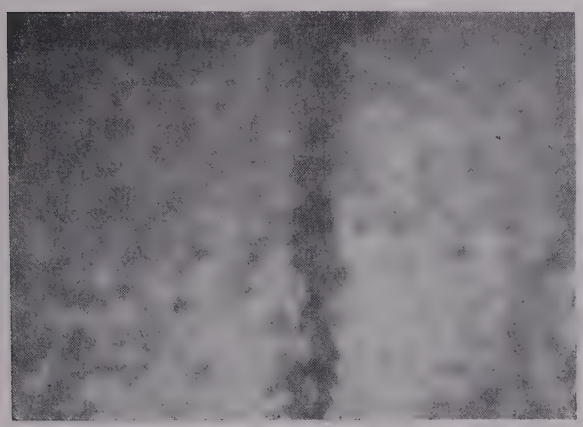


FIG. 14 (× 30 000)
$Fe_{0,94_8}O$ ayant subi un revenu de 12 minutes à 350 °C.

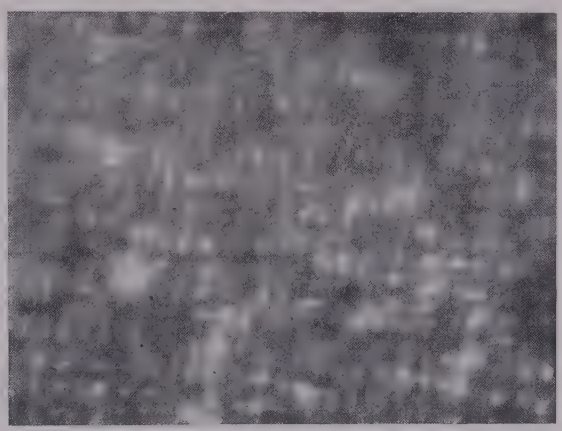


FIG. 15 (× 60 000)
$Fe_{0,92_6}O$ ayant subi un revenu de 20 minutes à 300 °C.
Les zones sombres sont plus épaisses que sur la figure 9.

formée au cours de l'amincissement ou durant l'observation.

Après un revenu de cinq minutes à 300 °C, on voit, sur les micrographies, un quadrillage assez régulier de plaquettes sombres sur un fond clair (fig. 8). Rappelons que les lames minces sont taillées parallèlement au plan (001). Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur la lame elle-même comporte des satellites et des taches de surstructure.

Si l'on prolonge la durée du revenu, les plaquettes sombres sont de moins en moins serrées et de plus en plus épaisses. Les figures 9 et 10 montrent deux aspects de la structure visible après vingt minutes de revenu à 300 °C et la figure 11 le diagramme de diffraction électronique correspondant à la figure 10. Les plaquettes sont orientées dans les directions <100> et cette orientation a été trouvée sur tous les échantillons. La micrographie de la figure 12 a été obtenue sur un échantillon vieilli quarante minutes à 300 °C. Les périodes moyennes de modulation mesurées sur les micrographies sont : 350 Å pour l'échantillon vieilli cinq minutes, 450 Å pour vingt minutes et 620 Å pour quarante minutes.

Après revenu à plus basse température, la structure observée est analogue, mais son évolution moins rapide. La figure 13 donne

un exemple de micrographie obtenue sur un échantillon ayant subi un revenu à 200 °C, 16 heures.

L'étude par diffraction des rayons X a montré que les satellites n'apparaissent pas après des revenus aux températures supérieures à 320 °C environ. Pour le vérifier, nous avons examiné un échantillon vieilli douze minutes à 350 °C. La figure 14 montre qu'il n'y a pas de quadrillage, mais que l'aspect observé est analogue à celui de l'échantillon à l'état trempé à partir de 1 050 °C.

II.3.2. - Protoxyde riche en oxygène ($Fe_{0,92_6}O$)

La figure 15 montre la microstructure d'un échantillon riche en oxygène ($Fe_{0,92_6}O$), vieilli vingt minutes à 300 °C. On voit encore un quadrillage, mais les plaquettes sont nettement plus épaisses que précédemment, ce qui est parfaitement en accord avec les résultats de diffraction des rayons X. En effet, les satellites pour $Fe_{0,92_6}O$ sont symétriques : leur intensité est sensiblement égale de part et d'autre de la tache principale 200, alors qu'elle est très dissymétrique pour $Fe_{0,94_8}O$. La théorie [22] prévoit que l'intensité relative des satellites dépend de la quantité des deux phases qui se forment. Or l'hypothèse de l'existence de la lacune de miscibilité métastable suppose que le volume de la phase enrichie en lacune, P', est d'autant plus important que le protoxyde de départ est plus riche en oxygène. Les plaquettes sombres, qui sont plus épaisses dans l'échantillon riche en oxygène que dans l'échantillon riche en fer, correspondraient donc à P'.

II.3.3. - Protoxyde très riche en oxygène ($Fe_{0,91_0}O$) et ($Fe_{0,89_1}O$)

Le protoxyde de composition $Fe_{0,91_0}O$ à l'état trempé donne sur le diagramme de diffraction des rayons X des taches de surstructure, mais pas de satellite. On ne doit donc pas voir de zones enrichies en oxygène. Les figures 16 et 17 montrent la structure de l'état trempé ainsi que le diagramme de diffraction électronique correspondant. La matrice est homogène et, sur le diagramme, les taches de surstructure sont intenses et fines.

Le protoxydde encore plus riche en oxygène possède à l'état trempé une surstructure différente de P' comme nous l'avons indiqué plus haut. Les figures 18 et 19 montrent l'aspect d'un échantillon de $Fe_{0,89_1}O$ et le diagramme correspondant. On n'observe pas de structure dans le protoxyde au microscope électronique et le diagramme de diffraction comporte les taches de surstructure de la phase P''. Ces taches indiquent un ordre à longue distance dont la période est cinq fois environ le paramètre de la maille du type NaCl.

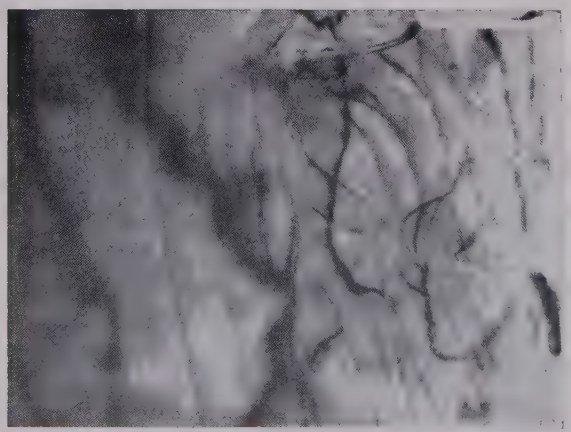


FIG. 16 (×30 000)
$Fe_{0,91_0}O$ après trempe depuis 1 050 °C.

FIG. 17
Diagramme de diffraction électronique correspondant à la figure 16.

FIG. 18 (×30 000)
$Fe_{0,89}O$ après trempe depuis 1 050 °C.

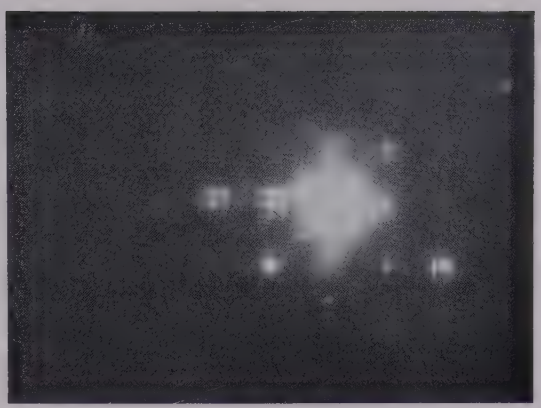


FIG. 19
Diagramme de diffraction électronique correspondant à la figure 18.

II.4. — DISCUSSION

Les résultats de l'observation sur les lames minces confirment ceux de l'étude radiocristallographique et fournissent une image de la perturbation de la structure qui donne naissance aux satellites sur les diagrammes de diffraction. La phase enrichie en lacunes, P', apparaît en forme de plaquettes parallèles à chaque famille de plans {100}, qui constituent un quadrillage à trois dimensions et la phase enrichie en fer, P, est située entre les plaquettes. Il y a donc une modulation quasi périodique du réseau dans les trois directions $< 100 >$.

La période de modulation peut être déduite de l'écartement des satellites à partir des réflexions de la matrice par la relation de Daniel et Lipson [23] :

$$Q = \frac{h \operatorname{tg} \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)\, \Delta \theta} \qquad (5)$$

où θ est l'angle de la réflexion de Bragg d'indices (h, k, l) et $\Delta \theta$ la différence angulaire entre le centre d'un satellite et la tache principale. La période Q est donnée en nombre de mailles dans la direction $<100>$. Nous pouvons alors comparer la période calculée à l'aide de cette relation à partir de la mesure de $\Delta \theta$ sur les diagrammes de diffraction des rayons X à la pseudo-période mesurée sur les micrographies. La figure 20 montre la corrélation entre deux séries de valeurs. Les résultats concordent assez bien, mais les valeurs de la période observées au micoscope électronique sont un peu plus faibles que celles obtenues par le calcul. La relation (5)

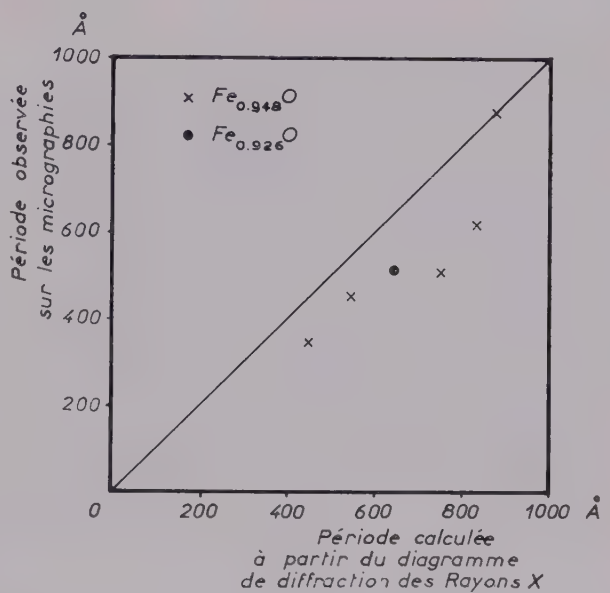


FIG. 20
Comparaison des valeurs de la période de modulation calculées à partir du diagramme de diffraction des rayons X avec celles observées sur les micrographies électroniques.

est basée sur un modèle théorique dans lequel la période est bien déterminée. Or, en réalité, la distance entre le centre de deux plaquettes successives varie dans d'assez larges limites, comme le montre les mesures effectuées, présentées sous forme d'histogramme dans la figure 21. La distribution dissymétrique peut être à l'origine de l'écart observé entre les deux méthodes (les valeurs portées sur la figure 20 sont les moyennes arithmétiques).

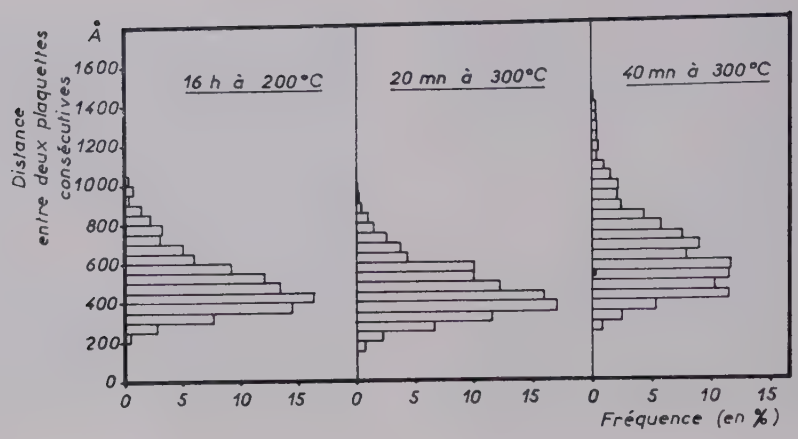


FIG. 21

Mesure de la distance des plaquettes sur les micrographies électroniques. Distribution des distances entre les axes de deux plaquettes consécutives.

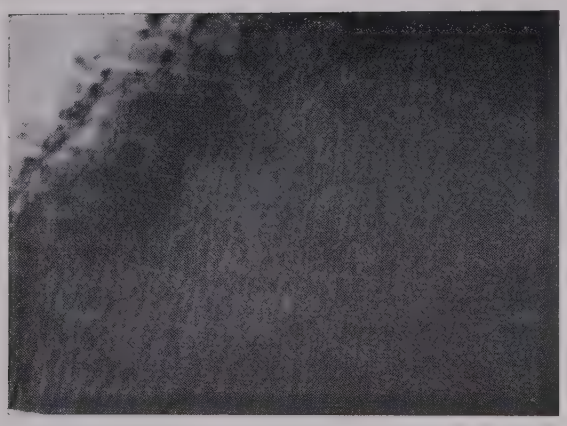


FIG. 22 (× 30 000)

$Fe_{0,94_8}O$, vieilli 20 minutes à 300 °C.

Les plaquettes dans une direction sont plus importantes que dans l'autre direction qui lui est perpendiculaire.

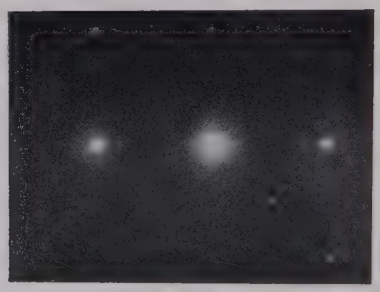


FIG. 23

Diagramme de diffraction électronique correspondant à la figure 22. Les taches 200 et $\bar{2}00$ sont très fortes alors que les taches 020 et $0\bar{2}0$ sont très faibles.

Sur les micrographies précédentes, les plaquettes apparaissent sombres. Mais le contraste dépend beaucoup de l'orientation de la lame par rapport au faisceau d'électrons. Quelques essais effectués à l'aide d'un porte-échantillon goniométrique nous ont permis de constater une certaine relation entre le contraste et l'aspect du diagramme de diffraction des électrons. En général, il y a un bon contraste lorsque, en plus du faisceau direct, il n'y a qu'une seule tache intense de diffraction 220 ou 420. On n'observe pas de

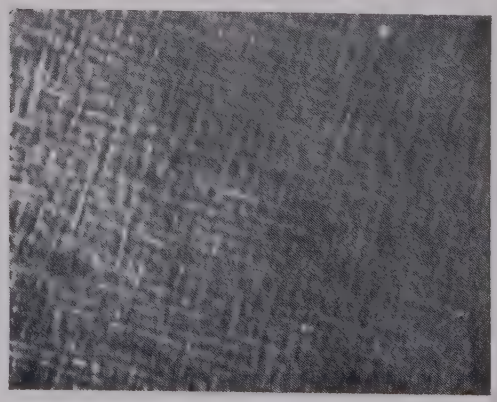


FIG. 24 (× 30 000)

$Fe_{0,94_2}O$ revenu 20 minutes à 300 °C.

Le constraste est ici inversé par rapport aux images précédentes, les plaquettes sont claires. Sur le diagramme de diffraction correspondant, il n'y a qu'une tache 220 importante

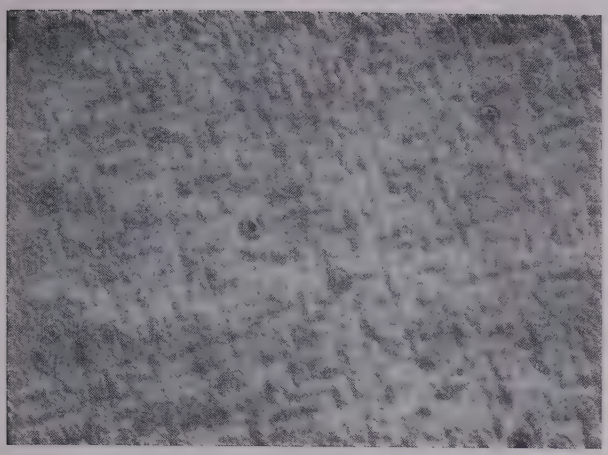


FIG 25 (× 60 000)
Réplique faite sur $Fe_{0,94_8}O$ vieilli 20 minutes à 300 °C.
Comparer avec les figures 9 et 10.

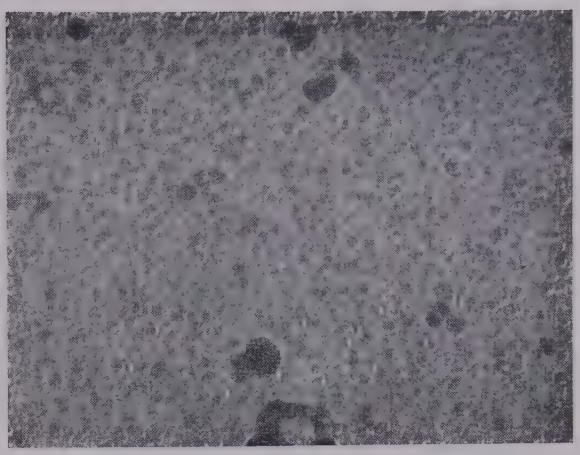


FIG. 26 (× 60 000)
Réplique faite sur $Fe_{0,94_8}O$ à l'état trempé.
Comparer avec la figure 6.

quadrillage, mais des plaquettes parallèles à une seule direction [010] lorsque le diagramme ne comporte que les taches 200 et $\bar{2}00$ (fig. 22 et 23). Parfois le contraste s'inverse et les plaquettes apparaissent claires sur la matrice sombre (fig. 24). La diffraction est certainement l'effet le plus important pour différencier les deux phases, mais l'effet de relief ne doit pas être exclu. Ainsi, une réplique de carbone de la surface de la lame mince ou d'un échantillon massif poli chimiquement dans les mêmes conditions reproduit presque exactement le quadrillage observé par transmission (fig. 25), de même que pour la structure des échantillons trempés (fig. 26).

CHAPITRE III

Etude metallographique

Nous présentons dans ce chapitre les résultats des observations au microscope optique de la décomposition isotherme du protoxyde de différentes compositions.

L'observation a été effectuée principalement sur des échantillons polycristallins. Elle a été aussi complétée ici par la diffraction des rayons X pour déterminer la composition, la nature des phases en présence ou la structure des grains cristallins.

III.1. — DECOMPOSITION DU PROTOXYDE SATURE EN FER A 1 000 °C ($Fe_{0,94_8}O$).

A l'état trempé, on ne voit, même après une attaque poussée, que les joints de grains.

Après un revenu de quinze minutes à 300 °C ou 45 mn à 250 °C, les sous-joints sont décorés par des précipités de magnétite et on trouve aussi des précipités isolés qui se forment probablement sur des dislocations. L'analyse par la diffraction des rayons X montre que, à ce stade, l'échantillon ne contient que de la magnétite en plus du protoxyde.

La figure 27 montre l'aspect d'un échantillon vieilli trente minutes à 300 °C; on remarque la croissance des précipités et l'épaississement des sous-joints qui paraissent plus ou moins larges suivant l'angle de coupe par le plan d'observation. On trouve une précipitation semblable à 150 °C au bout de 350 heures de revenu.

Les figures 28 et 29 montrent l'aspect de la précipitation après un traitement de quatre et douze heures à 250 °C. La croissance de la magnétite est très régulière, mais la densité

des précipités varie beaucoup d'un grain à l'autre. De nombreuses observations, il résulte que la germination doit être très rapide, et que, au cours des traitements de longue durée, très peu de nouveaux précipités se forment.

On remarque, d'autre part, qu'en général les sous-joints sont seuls décorés par de la magnétite et qu'il n'y a pas de précipitation sur les joints de grains.

Les précipités de magnétite ont une forme dendritique dont la figure 30 montre un exemple (revenu de dix heures à 250 °C). La micrographie a été obtenue à l'aide du contraste de phase. Les dendrites obtenues à cette température sont très fines, tandis qu'elles sont plus épaisses pour un traitement

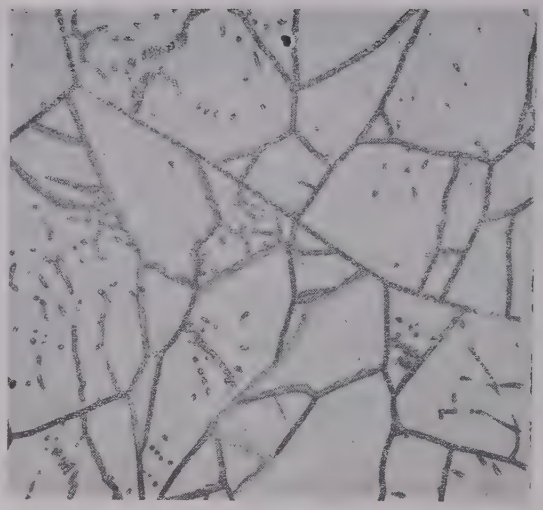


FIG. 27 (× 200)
$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 30 minutes à 300 °C.

FIG. 28 (× 400)
$Fe_{0,94_8}O$, vieilli 4 heures à 250 °C.

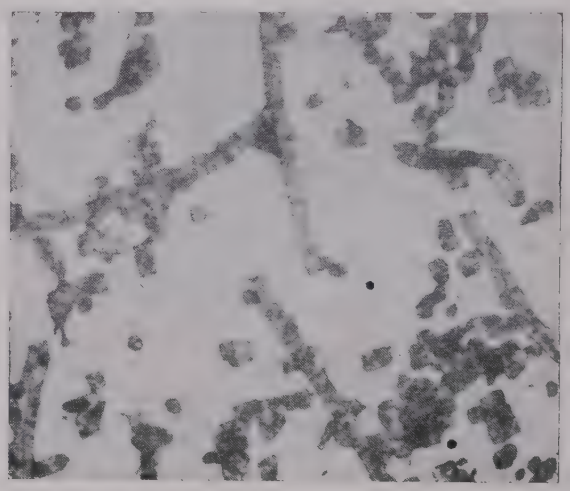


FIG. 29 (× 400)
$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 12 heures à 250 °C.
Un joint de grain passe au milieu de la figure à l'endroit indiqué par les flèches. Remarquer l'absence de précipité sur le joint.

à 350 °C, comme le montre la figure 31 relative à un échantillon vieilli une heure. A 400 °C (fig. 32), elles sont encore plus épaisses et moins serrées. En outre, l'attaque au chloral révèle autour d'elles, comme on le voit sur la figure, une zone à réactivité chimique différente de la matrice. L'analyse au microanalyseur à sonde électronique a montré que la teneur en fer dans cette zone est de 1,5 % plus élevée que dans la matrice initiale.

Il est naturel qu'il en soit ainsi, puisque la magnétite précipite sans formation de fer métallique. Aux basses températures, pour lesquelles les précipités de magnétite sont très fins, la zone enrichie se trouve probablement entre les dendrites, mais elle est difficile à déceler au microscope. Vers 400 °C, les dendrites ont la forme d'étoiles autour desquelles on détecte facilement le protoxyde métastable.

Par traitement à 450 °C et au-dessus, on n'observe aucun changement d'aspect avant que n'apparaissent simultanément de la ma-

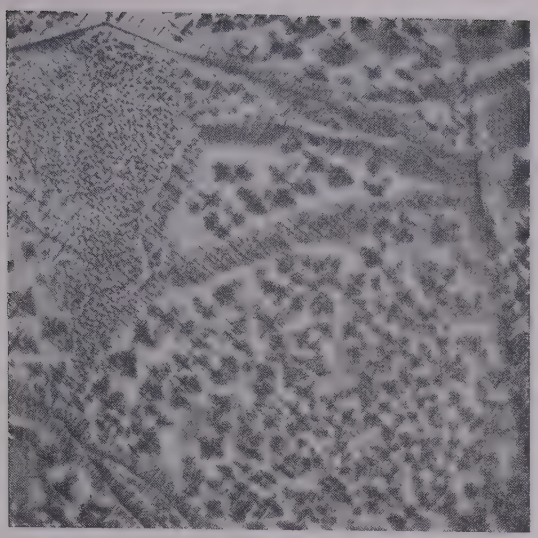


FIG. 30 (× 525)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 10 heures à 250 °C.

Structure fine des dendrites révélée par le contraste de phase

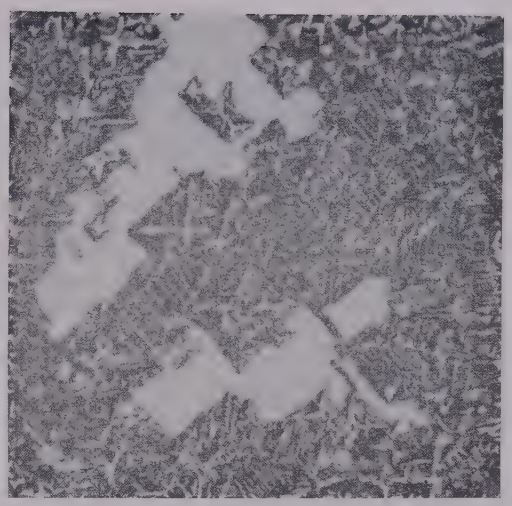


FIG. 31 (× 600)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli une heure à 350 °C.

La magnétite est mise en relief par attaque contrôlée au potentiostat.

gnétite et du fer métallique. La précipitation de magnétite seule, qui conduit à l'enrichissement en fer de la matrice, est donc un phénomène qui se produit au-dessous de 400 °C. Cette forme de décomposition se poursuit jusqu'à ce que les grains soient complètement envahis.

Le protoxyde enrichi en fer se décompose ensuite en fer et magnétite par un nouveau processus de germination et croissance. Les germes où coexistent les deux phases stables apparaissent aux joints de grains et croissent vers l'intérieur comme pour la décomposition eutectoïde ou la précipitation discontinue dans les alliages métalliques.

Aux basses températures (fig. 33) (200 °C, 480 heures), le nombre de germes est relativement grand par rapport à la vitesse de croissance. Il en résulte la formation de domaines épais dont les fronts de croissance sont parallèles aux joints de grain et situés de part et d'autre. La fréquence de germination diminue considérablement quand la température augmente; ainsi, à 350 °C, on ne voit plus sur les joints que des îlots irréguliers et séparés.

La structure interne des zones transformées à cette température est très fine et on ne peut pas la résoudre au microscope optique. Toutefois on distingue les précipités de magnétite formés pendant le stade T_2 et qui sont en-

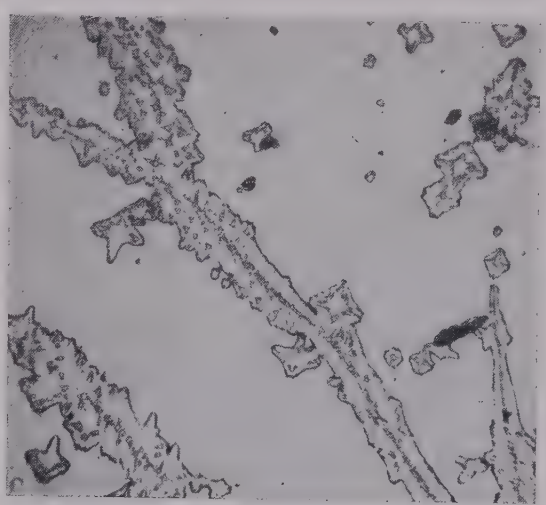


FIG. 32 (× 200)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 2 heures à 400 °C.

La zone de protoxyde enrichie en fer, autour des dendrites, est mise en évidence par attaque au chloral.

globés dans la nouvelle structure. La figure 34 montre cet aspect après revenu à 400 °C.

Au-dessus de 450 °C, il n'y a pas de deuxième stade et la germination de fer et magnétite se produit dans la matrice non transformée; cependant, elle semble d'autant

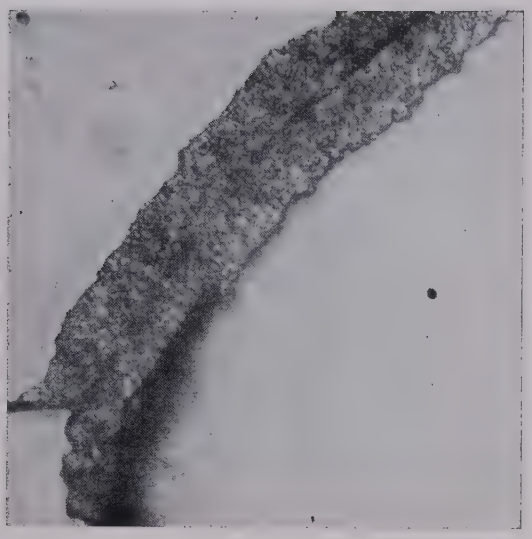


FIG. 33 (× 525)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 480 heures à 200 °C.

(contraste de phase).

La matrice est totalement transformée en état de T_2. Ce polissage électrolytique met en relief la zone de T_3 mais ne révèle pas la structure de T_2.

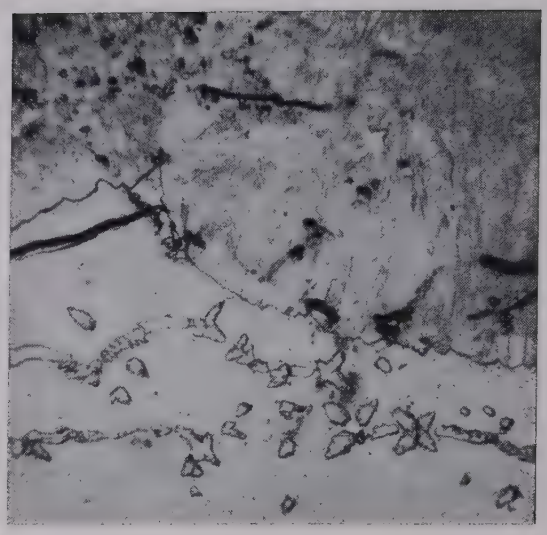


FIG. 34 (× 200)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 4 heures à 400 °C.

On trouve quelques dendrites de magnétite englobées dans le nodule de T_3.

FIG. 35 (× 100).

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 25 heures à 500 °C

Germe isolé qui s'est formé à la surface de l'échantillon.

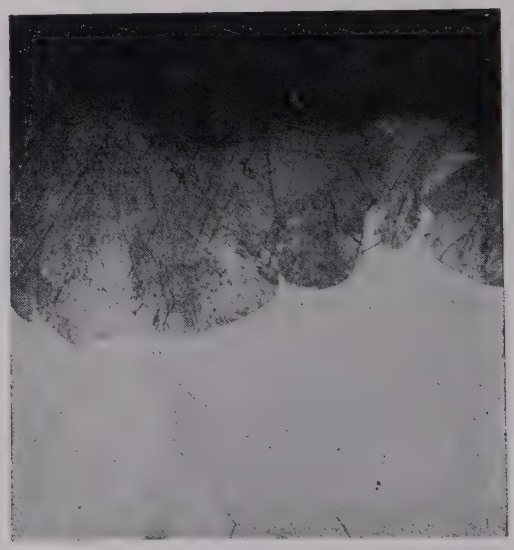


FIG. 36 (× 50)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 40 heures à 500 °C.

Nodules de T_3 qui se sont formés au bord de l'échantillon.

plus difficile que la température est élevée. Elle se fait principalement à l'intersection des joints de grains avec la surface de l'échantillon ou sur le bord. La figure 35 montre après 25 heures de revenu à 500 °C le développement d'une zone transformée qui a pris naissance à la surface, et la figure 36, la croissance de la zone transformée à partir du bord dans un échantillon traité à 500 °C également pendant 40 heures. On trouve dans ces zones une fine structure lamellaire (fig. 37).

A 550 °C, peu au-dessous du point eutectoïde, la réaction devient très lente et du fer métallique précipite à la surface de l'échantillon. La couche de fer atteint une épaisseur de 10 μ environ au bout de 144 heures (fig. 38) et l'attaque au chloral révèle qu'il y a, à côté du fer, une mince couche de magnétite (fig. 39). Nous n'avons pas observé de fer aux joints des grains, contrairement à ce que certains auteurs avaient signalé [8, 12]. Par contre, s'il y a des fissures dans l'échantillon, on y trouve du fer bordé de magnétite. Les sites de germination sont donc à la surface libre de l'échantillon et non aux joints de grains.

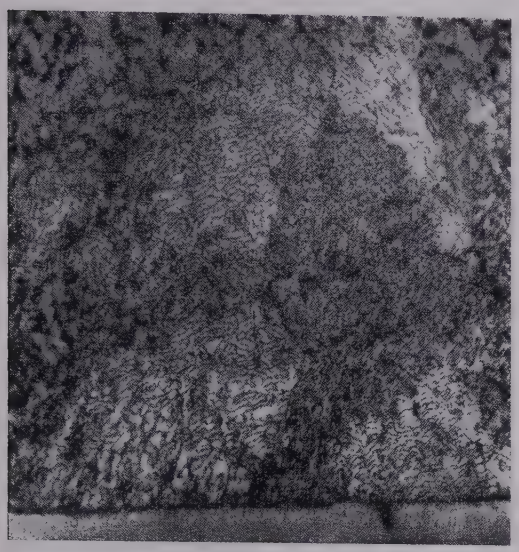


FIG. 37 (× 600)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 25 heures à 500 °C.

Structure lamellaire qu'on trouve dans le nodule de la figure 35.

En résumé, on distingue au microscope optique deux stades différents dans la transformation du protoxyde de fer : le premier, qui se produit à 400 °C et en dessous, correspond à la précipitation de la magnétite avec un enrichissement en fer de la matrice; le deuxième consiste dans la décomposition en fer et magnétite du protoxyde initial aux températures élevées ou de la matrice enrichie à plus basse température lorsque le premier stade s'est produit. Ces deux stades sont appelés T_2 et T_3, car ils peuvent suivre le stade T_1, dit de pré-précipitation et que nous avons étudié dans le chapitre précédent.

Les résultats des observations micrographiques sont rassemblés dans la figure 40 sous forme d'un diagramme T.T.T. Le début de T_2 est difficile à déterminer, parce que les précipités de magnétite sont très fins au début. T_2 est cependant visible à partir de quinze minutes environ entre 300 et 400 °C, mais il faut un traitement d'au moins trente minutes à 250 °C et de plus de 300 heures à 150 °C pour mettre en évidence la magnétite. Les courbes représentant l'apparition des germes de T_3 et la fin de la décomposition

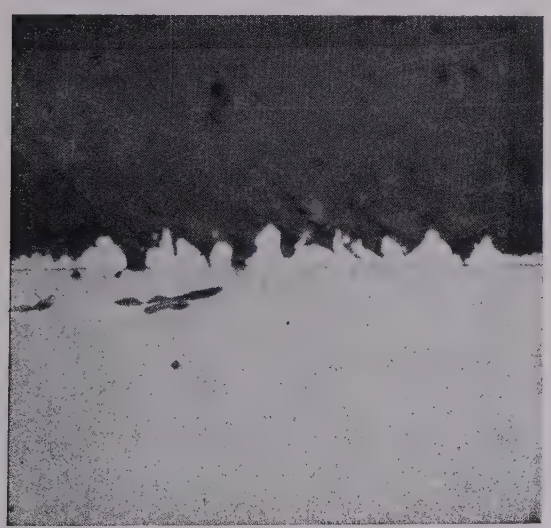


FIG. 38 (× 400)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 144 heures à 550 °C. (polissage mécanique).

Le fer apparaît le plus clair. Le protoxyde se trouve en bas.

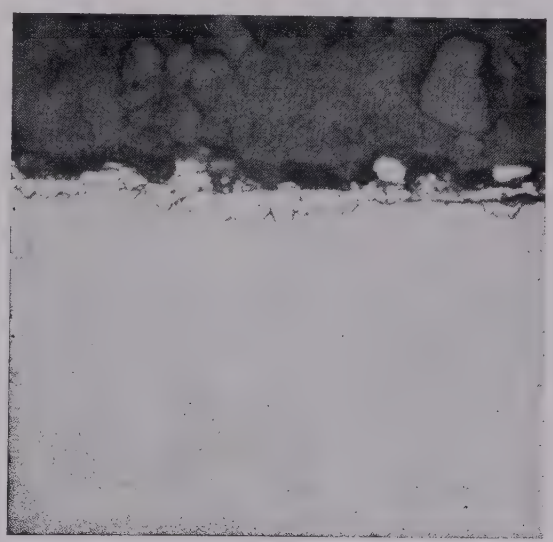


FIG. 39 (× 400)

Même échantillon que le précédent après attaque. Le fer est fortement attaqué.

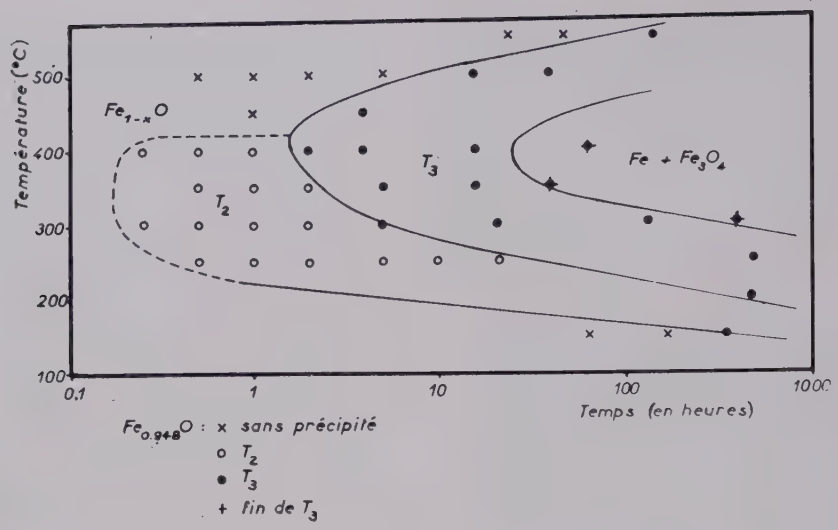


FIG. 40

Diagramme T.T.T. pour $Fe_{0,948}O$ établi par observation métallographique.

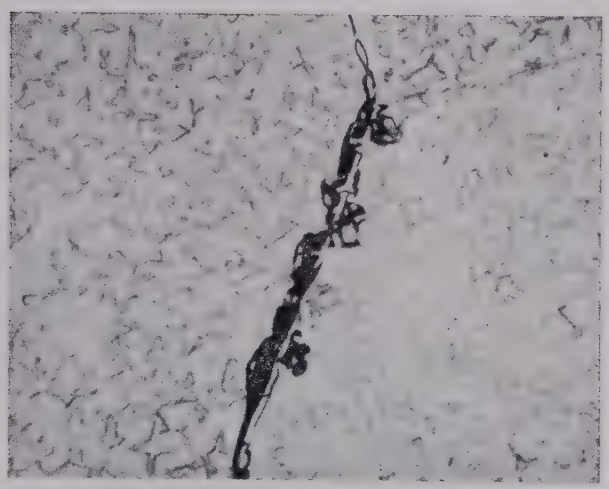


FIG. 41 (× 1 200)

$Fe_{0,924}O$ vieilli 30 minutes à 350 °C.

Début de T_3.

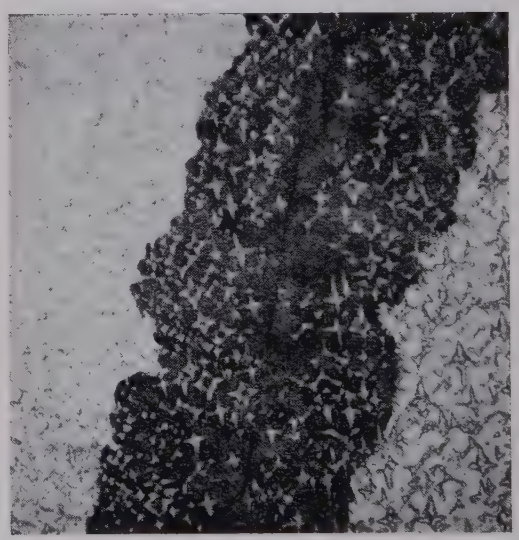


FIG. 42 (× 200)

$Fe_{0,924}O$ vieilli 2 heures à 400 °C.

ressemblent au diagramme T.T.T. établi par Collongues [4]. Mais le « nez » des courbes de la figure 40 se trouve à température plus basse que celui des courbes établies par cet auteur.

III.2. — DECOMPOSITION DE $Fe_{0,924}O$.

La décomposition s'effectue de façon analogue à celle du protoxyde saturé en fer, mais la vitesse de réaction semble plus grande.

Par traitement à 300 °C et en dessous, des germes de magnétite apparaissent sur les sous-joints, ils se développent en dendrites fines (T_2) et le troisième stade T_3 débute aux joints de grains.

Après revenu à 350 °C, les dendrites sont plus épaisses et on peut voir des germes de magnétite sur les joints de grain. T_3 est décelable au bout de trente minutes seulement (fig. 41).

Les dendrites de T_2 qui se forment à 400 °C sont beaucoup plus nombreuses que dans les échantillons saturés en fer. La figure 42 montre cet aspect (traitement de deux heures

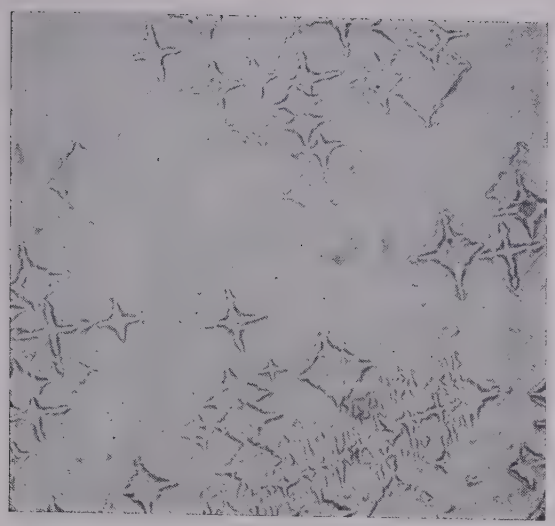


FIG. 43 (× 400)

$Fe_{0,924}O$ vieilli 2 heures à 400 °C.

Les zones de protoxyde enrichi en fer sont visibles autour de chaque dendrite de magnétite.

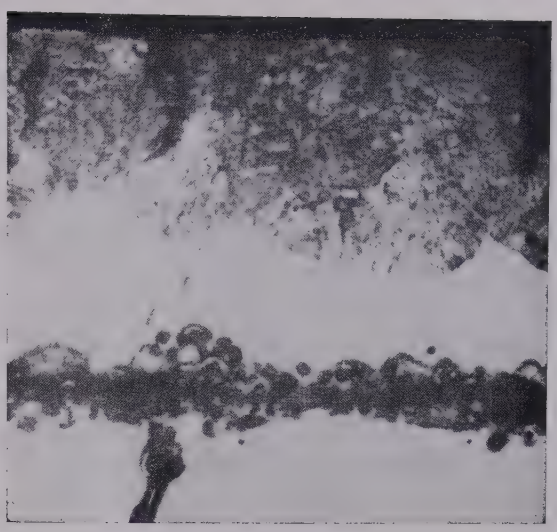


FIG. 44 (× 50)

$Fe_{0,924}O$ vieilli 16 heures à 500 °C.

Une section de l'échantillon : en haut les nodules de T_3 et en bas l'ancien emplacement du fer.

FIG. 45 (× 1 200)

$Fe_{0,924}O$ vieilli 16 heures à 500 °C.

Structure fine dans les nodules de T_3

à 400 °C) ; on remarque sur cette micrographie que T_3 s'est déjà développé en englobant des dendrites. La figure 43 montre une autre région du même échantillon où les dendrites sont moins serrées, mais où l'on distingue la zone enrichie en fer autour de chaque précipité.

Aux températures plus élevées, T_2 n'existe pas. La germination de T_3 se fait de préférence à la surface. La figure 44 montre une section d'un échantillon traité à 500 °C pendant seize heures. La surface libre se trouve en haut et l'interface de deux couches d'oxyde, qui correspond à l'ancien emplacement du métal, en bas. Les germes, qui se forment à la surface, croissent au début sous forme de nodules, puis leurs fronts de croissance se touchent latéralement et le front de croissance devient plus régulier. On retrouve dans ces nodules primaires la structure lamellaire du type perlitique, déjà observée plus haut (fig. 37). La figure 45 en montre un exemple; la discontinuité du front de croissance est très prononcée.

Après traitement au-dessus de 550 °C, il n'y a pas de manifestation de la décomposition, même après un vieillissement de plus de cent heures.

En résumé, pour cette composition, le domaine de température dans lequel T_2 apparaît est sensiblement le même que pour le protoxyde saturé en fer à 1 000 °C; on note seulement que les dendrites sont, en général, plus épaisses et que vers 400 °C elles sont plus nombreuses.

Le stade T_3 commence sensiblement plus tôt à chaque température et la fréquence de germination semble aussi plus grande, ce qui donne un front de croissance à peu près parallèle au joint de grain pour les traitements effectués à température inférieure à 400 °C.

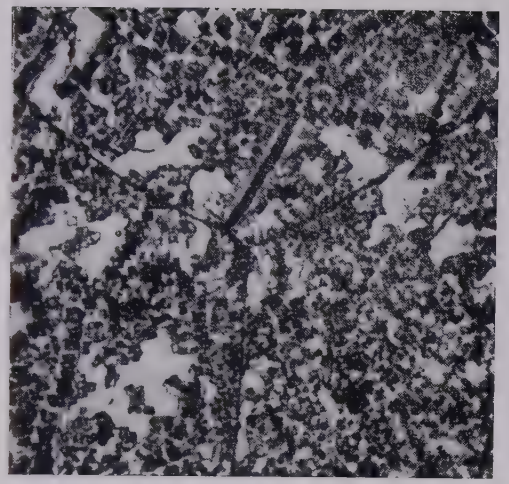


FIG. 46 (× 400)
$Fe_{0,888}O$ à l'état trempé depuis 1 050 °C.

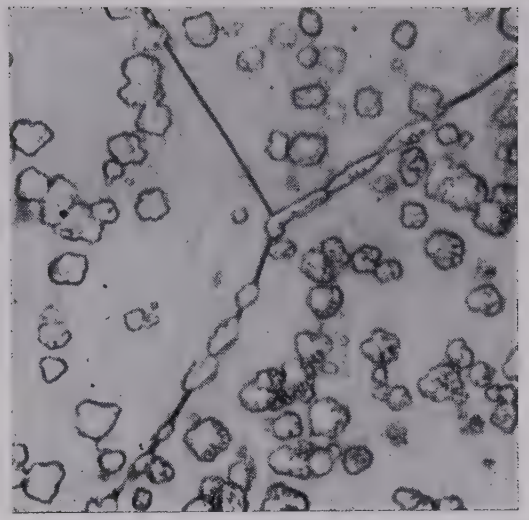


FIG. 47 (× 400)
$Fe_{0,888}O$ ayant subi une trempe isotherme de 40 heures à 600 °C, puis trempé.

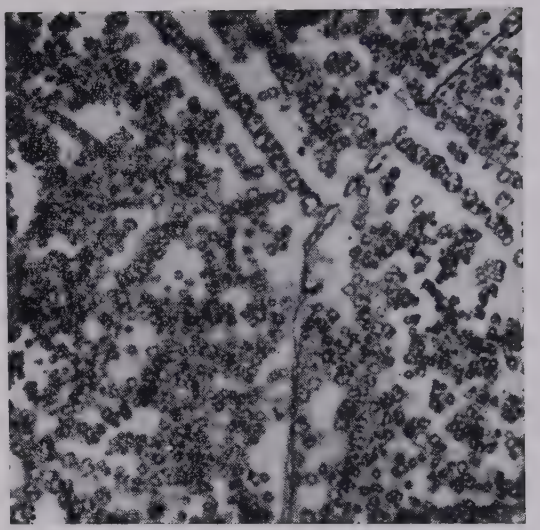


FIG. 48 (× 400)
$Fe_{0,888}O$ traité 16 heures à 200 °C.

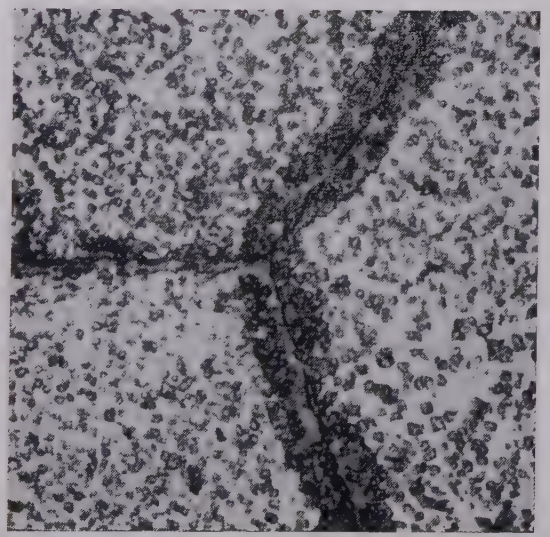


FIG. 49 (× 400)
$Fe_{0,888}O$ vieilli 16 heures à 250 °C.

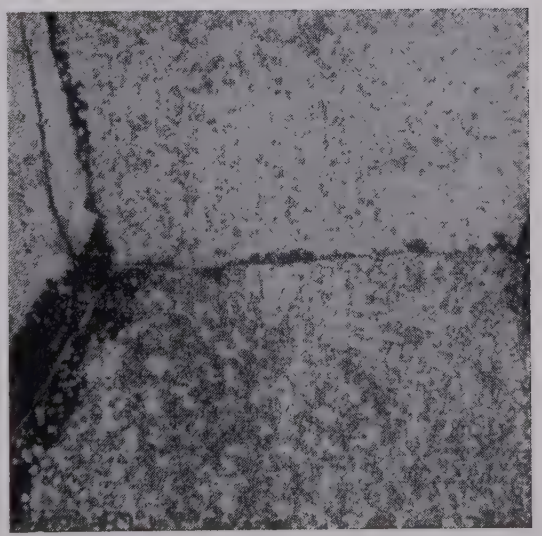


FIG. 50 (× 400)
$Fe_{0,888}O$ vieilli une heure à 350 °C.

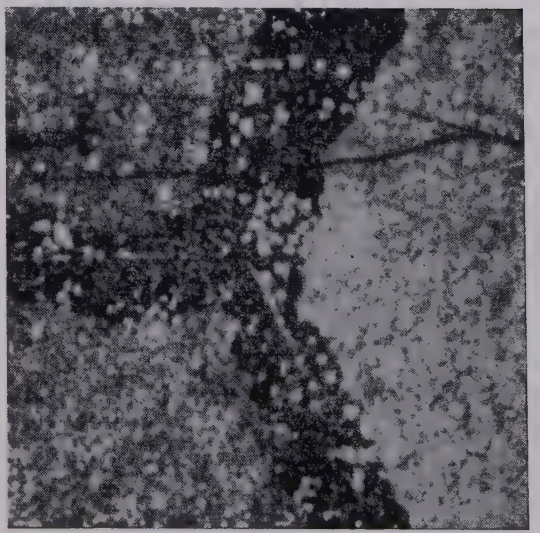


FIG. 51 (× 400)
$Fe_{0,888}O$ vieilli une heure à 400 °C.

III.3. — DECOMPOSITION DE $Fe_{0,88_8}O$.

Des échantillons présentent dès l'état trempé, non seulement sur les sous-joints, mais aussi à l'intérieur de sous-grains, des précipités de magnétite carrés et entourés de zones analogues à celles qu'on observe autour des précipités formés à 400 °C dans un échantillon saturé en fer (fig. 46). Il n'y a pas de précipité sur les joints, mais ceux qui se forment sur les sous-joints sont, en général, plus gros que dans la matrice. Une trempe plus rapide conduit à des précipités plus fins, mais l'échantillon est alors fissuré.

Pour déterminer l'origine de cette magnétite, nous avons traité des échantillons audessus de 570 °C. Ainsi la figure 47 montre l'aspect d'un échantillon qui a subi une trempe isotherme à 600 °C pendant 40 heures et trempé. La forme des précipités est assez irrégulière; on en trouve quelques-uns sur les sous-joints qui, cependant, ne sont pas très marqués et aussi sur les joints de grain. Leur taille est nettement supérieure, mais leur nombre moins grand que dans l'échantillon trempé depuis 1 050 °C. Dans celui-ci, il s'est donc produit, en plus de la précipitation proeutectoïde, un début de décomposition audessous de 570 °C.

L'aspect des précipités primaires de magnétite ne se modifie pratiquement pas pendant un revenu à une température relativement basse. La figure 48 correspond à un échantillon traité pendant 16 heures à 200 °C pour lequel on retrouve presque la même densité et la même taille moyenne pour les précipités qu'à l'état trempé.

Après traitement à 250 °C, on n'observe pas de modification de structure jusqu'à ce que commence T_3, au bout de 16 heures environ (fig. 49). Cette transformation débute de plus en plus tôt lorsque la température croît. C'est ainsi qu'à 350 °C, T_3 s'est notablement développée après une heure de maintien (fig. 50).

On remarque que la fréquence de germination sur les joints de grains dépend beaucoup de la désorientation relative des deux grains adjacents.

La fréquence de germination et la vitesse de croissance de T_3 sont encore plus grandes à 400 °C (fig. 51). A températures plus élevées la vitesse de transformation décroît. Cependant après maintien à 500 °C le volume de T_3 est encore très important pour un traitement d'une heure (fig. 52). De plus la réaction T_3 se développe tout le long des joints, ce qui n'était pas le cas à cette température dans le protoxyde plus riche en fer; nous avons vu que dans celui-ci la germination se faisait à la surface libre de l'échantillon avec un nombre de germes réduit. A fort grandissement la structure a ici encore un aspect lamellaire.

A 550 °C, du fer précipite le long des joints de grain à côté de gros précipités de magnétite (fig. 53, 24 heures à 550 °C). Après un séjour prolongé à cette température, la quantité de fer augmente et par endroit il a une forme lamellaire. La micrographie de la figure 54 a été prise sur la surface d'un échantillon vieilli à 550 °C pendant 48 heures et poli mécaniquement. L'épaisseur du fer est de 2 à 5 μ environ, on n'observe pas simultanément les lamelles et le liseré, le fer s'accumule donc aux joints de grain jusqu'à former une certaine épaisseur, tandis que de la magnétite précipite à côté. La magnétite est révélée par attaque chimique (fig. 55) après laquelle le fer apparaît en noir.

En résumé, pour la composition $Fe_{0,88_8}O$, la transformation T_2 se produit au cours de la trempe et la magnétite formée n'évolue pas au cours des revenus ultérieurs. Elle se présente dans les micrographies sous forme de nombreux carrés dans la matrice et sur les sous-joints.

T_3 commence plus tôt que dans les échantillons plus riches en fer, surtout aux températures relativement élevées. La germination semble encore assez facile, même à 500 °C. Immédiatement au-dessous de 570 °C, la décomposition prend une nouvelle forme : le fer précipite le long des joints de grains à côté de la magnétite.

III.4 — DÉCOMPOSITION DES MONOCRISTAUX

Quelques essais ont été effectués sur des échantillons monocristallins, préparés par la méthode décrite plus haut et saturés en fer ($Fe_{0,94_8}O$).

ASPECT DE T_2 : pendant le stade T_2, les germes sont très peu nombreux et chacun d'eux se développe jusqu'à une dimension assez importante. La figure 56 montre l'aspect obtenu après un revenu de 16 heures à 250 °C.

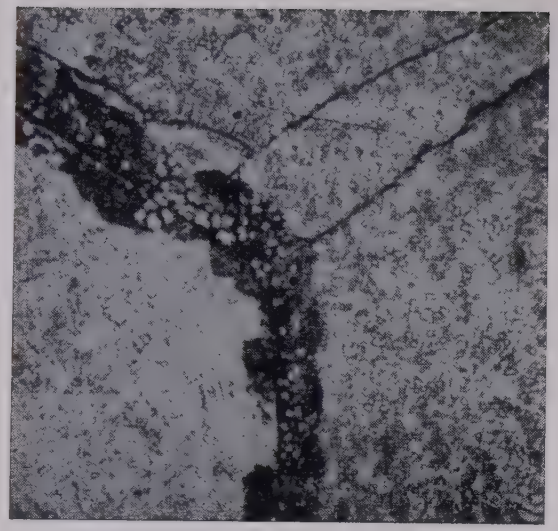


FIG. 52 (× 400)

$Fe_{0,88_8}O$ vieilli une heure à 500 °C.

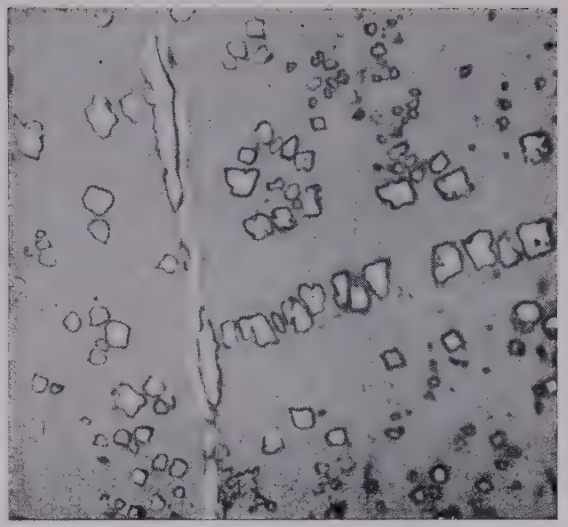


FIG. 53 (× 1 200)

$Fe_{0,88_8}O$ vieilli 24 heures à 550 °C.

Après polissage chimique, le fer est légèrement attaqué et apparaît clair.

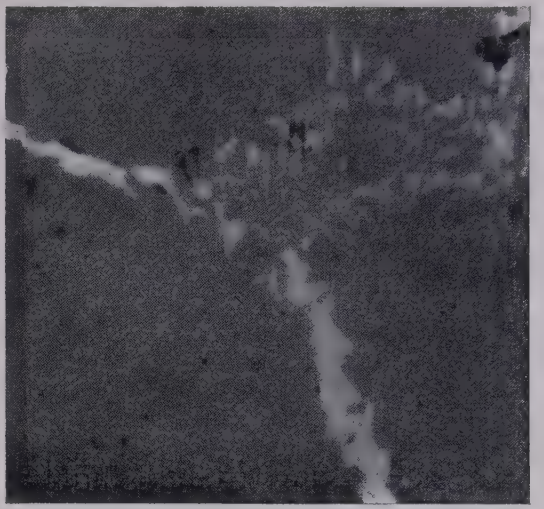


FIG. 54 (× 1 200)

$Fe_{_{8}88'0}O$ vieilli 48 heures à 550 °C (polissage mécanique).

Le fer apparaît clair. La matrice sombre contient les précipités de magnétite.

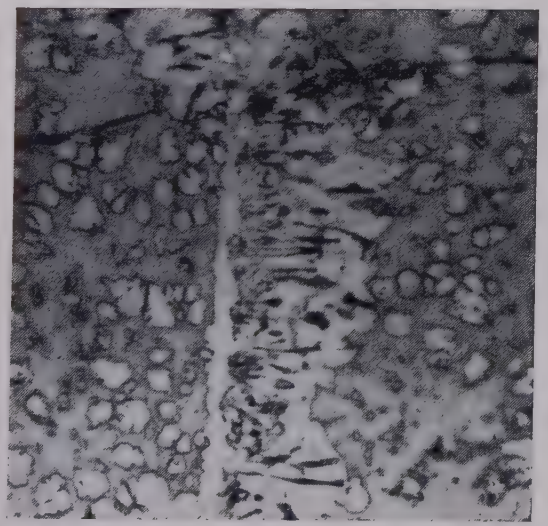


FIG. 55 (× 1 200)

Même échantillon que le précédent après attaque. Le fer est fortement attaqué et apparaît noir dans la magnétite.

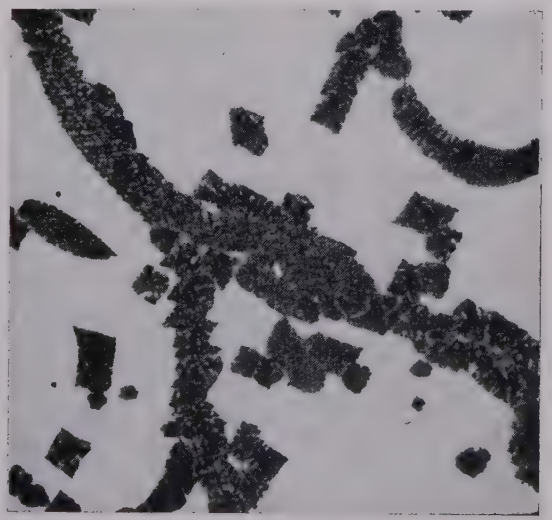


FIG. 56 (× 400)

$Fe_{0,94_8}O$ monocristallin revenu 16 heures à 250 °C.

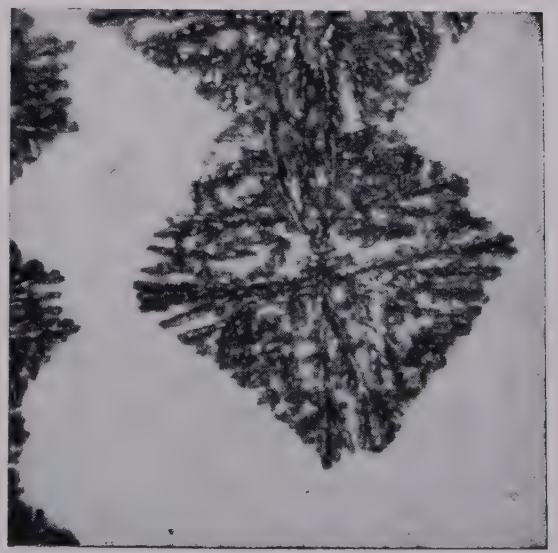


FIG. 57 (× 1 200)

$Fe_{0,94_8}O$ monocristallin vieilli 8 h. 30 à 300 °C.

Les domaines transformés ont une forme analogue à celle qu'on trouve dans les échantillons polycristallins mais ils sont moins serrés parce que les sous-joints sont très rares et le nombre de dislocations isolées peu élevé.

La figure 57 montre dans un échantillon traité pendant 8 h 30 à 300 °C, la structure d'un domaine de T_2, dont la section est un carré de 30 μ de côté environ.

FIG. 58 (× 200)

$Fe_{0,94_8}O$ monocristallin, vieilli 16 heures à 250 °C.
Plan de clivage, légèrement poli chimiquement. Les précipités sont carrés.

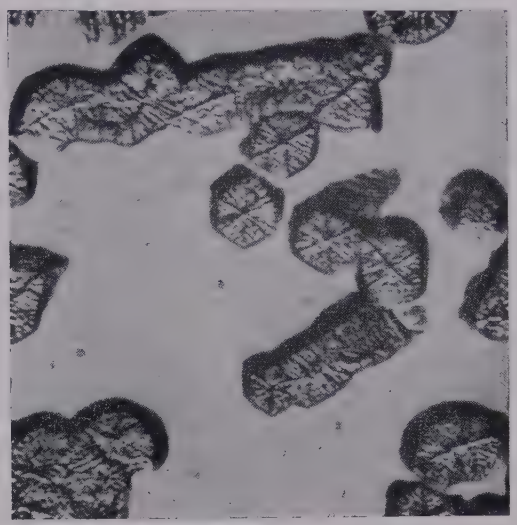


FIG. 59 (× 1 200)

$Fe_{0,94_8}O$ monocristallin, vieilli 16 heures à 250 °C.
Plan (111) photographié avec lumière oblique. Les précipités sont triangulaires ou hexagonaux.

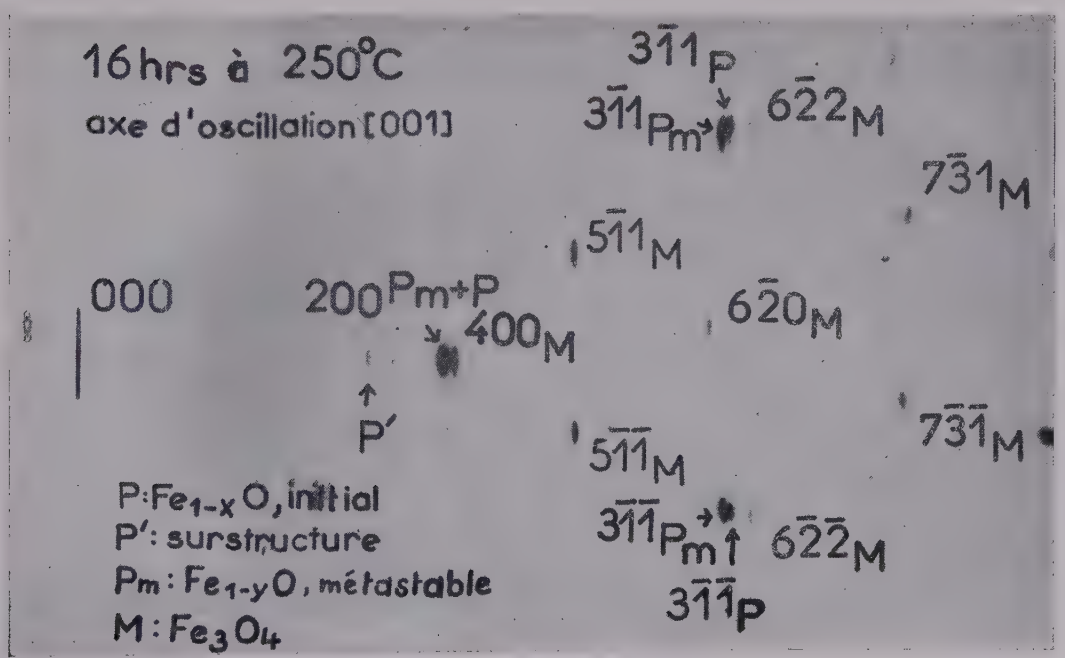


FIG. 60

Diagrammes de diffraction des rayons X réalisé par la méthode du cristal oscillant sur un échantillon monocristallin, $Fe_{0,94_8}O$, vieilli 16 heures à 250 °C.

Oscillation autour d'axe [001]. L'échantillon est dans l'état T_2.

MORPHOLOGIE DES DENDRITES : cette forme carrée des germes de T_2 se rencontre dans les échantillons polycristallins, mais ils n'atteignent jamais une telle taille. On trouve à l'intérieur de chacun d'eux des dendrites de magnétite parallèles aux plans (100), relation d'orientation déterminée par diffraction des rayons X et par micrographie.

Ainsi la figure 58 montre des germes de T_2 sur un plan de clivage (001) d'un monocristal vieilli pendant 16 heures à 250 °C. Ce sont des carrés très régulièrement orientés. Les diagonales des carrés sont parallèles aux directions <100>; par conséquent les côtés des carrés sont parallèles aux directions <110>. On voit aussi sur la figure 57 que les branches principales des dendrites sont parallèles aux diagonales des carrés. La magnétite croît par développement de dendrites dans les directions <100>, la zone transformée ayant la forme d'un octaèdre dont les huit faces sont les plans (111). La coupe d'un tel volume par un plan parallèle à un plan (111) doit donner

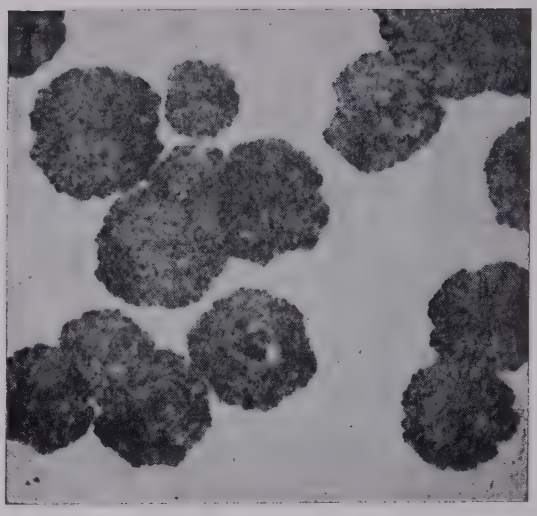


FIG. 61 (× 200)

$Fe_{0,94_5}O$ monocristallin, vieilli 16 heures à 300 °C. Les nodules sont sphériques et apparaissent à la surface de l'échantillon. La matrice est totalement transformée en T_2.

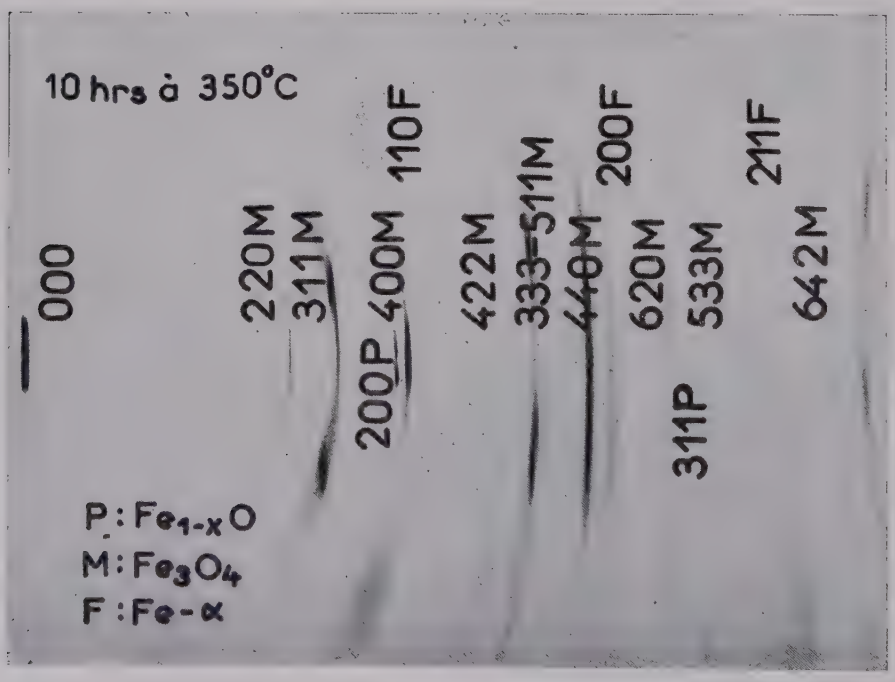


FIG. 62

Diagramme de diffraction des rayons X, réalisé par la méthode du cristal oscillant sur un échantillon monocristallin, $Fe_{0,94_8}O$, vieilli 10 heures à 350 °C. Oscillation autour d'un axe [001]. L'échantillon est dans l'état T_3.

des figures triangulaires ou hexagonales. La figure 59 montre l'aspect de la précipitation sur un plan (111) (monoscristal traité 16 heures à 250 °C) ; on y voit effectivement des hexagones.

Toute dislocation est un lieu préférentiel de précipitation et conduit à la formation d'une colonne transformée dont la section suivant un plan (100) est carrée. Enfin, à partir des sous-joints, des colonnes se développent côte à côte et leur ensemble est limité par une paroi sensiblement parallèle au sous-joint d'origine.

ORIENTATION DE LA MAGNETITE PAR RAPPORT A LA MATRICE : le diagramme de cristal oscillant de la figure 60, obtenu sur un échantillon vieilli à 250 °C pendant 16 heures, montre que le réseau de la magnétite est parfaitement parallèle à celui du protoxyde. La magnétite a la structure spinelle : les anions y forment un réseau cubique compact comme dans le protoxyde. Dans ce dernier, les cations occupent des interstices octaédriques alors que dans la magnétite, ils occupent la moitié des interstices octaédriques et la moitié des interstices tétraédriques. Le paramètre de la maille du protoxyde est 4,311 Å pour $Fe_{0,94_8}O$ et celui de la maille de la magnétite 8,390 Å. Une maille de magnétite contient 32 ions oxygène, ce qui correspond à 8 mailles de protoxyde. La transformation du réseau de protoxyde en celui de magnétite ne demande donc pas un déplacement important des anions.

ASPECT DE T_3 : dans un monocristal, l'aspect de la décomposition T_3 est assez différent de ce qu'elle est dans un échantillon polycristallin. Comme le montre la figure 61 (300 °C, 16 heures), des germes peu nombreux se forment à la surface de l'échantillon et se développent vers l'intérieur en nodules. La transformation T_3 ne concerne pas l'orientation du cristal initial. On voit apparaître sur le diagramme de cristal oscillant (fig. 62, 10 heures à 350 °C) des anneaux correspondant à la magnétite et au fer. Les anneaux de magnétite sont accentués par endroit; ces zones correspondent aux dendrites de T_2, qui conservent leur orientation.

CHAPITRE IV

Sructure du protoxyde de fer obtenu par transformation inverse des échantillons décomposés

Quelques auteurs signalent [14, 16] que des cycles thermiques qui font passer le protoxyde alternativement au-dessus et au-dessous de 570 °C, stabilisent partiellement le protoxyde de fer. On explique en général cet effet par une perfection plus grande des nouveaux grains de protoxyde formés. Comme aucune preuve valable de ce mécanisme n'a été apportée, nous avons entrepris des essais pour le vérifier.

Nous avons utilisé des échantillons polycristallins et des échantillons monocristallins, saturés en fer à 1 050 ou 1 270 °C. Les revenus que nous leur avons fait subir les ont partiellement ou totalement décomposés (transformation T_2, transformation T_2 et T_3 partielle, transformation T_3 totale). Nous les avons ensuite portés à une température supérieure à 570 °C, sous vide (5×10^{-5} mm Hg) dans une nacelle de platine ou de fer pur, puis trempés. La structure a été examinée au microscope optique et par diffraction des rayons X.

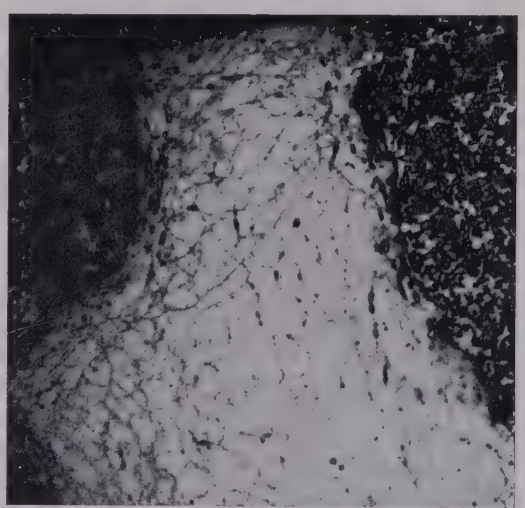


FIG. 63 (× 400)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 26 heures à 300 °C, puis recuit 1 heure à 800 °C. Zones sombres à droite et à gauche de la micrographie correspondant à l'ancien emplacement des nodules de T_3.

Un recuit d'une heure à 1 000 °C permet de retrouver la structure initiale d'un échantillon partiellement décomposé en T_2. On ne constate pas de migration des joints et le réseau des grains n'est pas perturbé.

On trouve, par contre, une structure très perturbée dans un échantillon transformé partiellement en T_3. La figure 63 en montre un exemple dans un échantillon ayant subi un revenu de 26 heures à 300 °C suivi d'un recuit d'une heure à 800 °C. Un traitement de décoration ultérieur de 15 minutes à 300 °C met les dislocations et les défauts en évidence. On trouve à l'emplacement des anciens nodules de T_3, maintenant retransformés en protoxyde, à droite et à gauche sur la micrographie, une structure fortement perturbée. La partie centrale de la micrographie correspond à la zone restée à l'état de T_2. Elle est seulement divisée en petits sous-grains, dont la taille augmente quand on s'éloigne des limites de T_3.

On observe une recristallisation lorsque l'échantillon a été complètement transformé à l'état T_3. Ainsi, la figure 64 montre un germe de recristallisation qui s'est formé sur un ancien joint de grain après un revenu de 40 heures à 350 °C suivi d'un recuit d'une heure à 800 °C. La recristallisation pour ces mêmes conditions est souvent plus avancée. La figure 65 montre la structure d'un échantillon qui est presque complètement recristallisé. Les nouveaux grains sont en général plus petits que les grains initiaux et ils ne contiennent pas de sous-joints.

Le processus est identique dans les monocristaux, mais l'évolution semble plus lente. Les figures qui suivent (fig. 66 à 69) montrent la structure d'un échantillon décomposé partiellement en T_3 par un revenu de 16 heures à 300 °C, puis recuit une heure à 1 000 °C.

Après ce traitement, l'échantillon est composé uniquement de protoxyde et les dislocations dues à la transformation ont des densités et des configurations très variées d'un point à l'autre du cristal.

On peut observer, sur la figure 66, au centre, une zone où la densité des dislocations est extrêmement élevée, tandis qu'à droite, la dimension moyenne des sous-joints est de 20 à 30 μ et à gauche la densité de défauts est réduite. De même, sur la figure 67, la région centrale comporte un très petit nombre de cellules. La figure 68 montre un grain contenant de nombreuses dislocations résiduelles.

Sur la figure 69, on trouve plusieurs types de grains de recristallisation. Le grain de

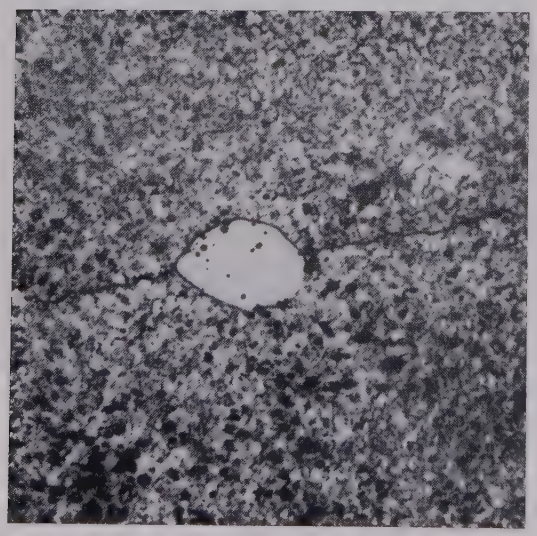


FIG. 64 (× 400)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 40 heures à 350 °C, puis recuit 1 heure à 800 °C. Germe de recristallisation.

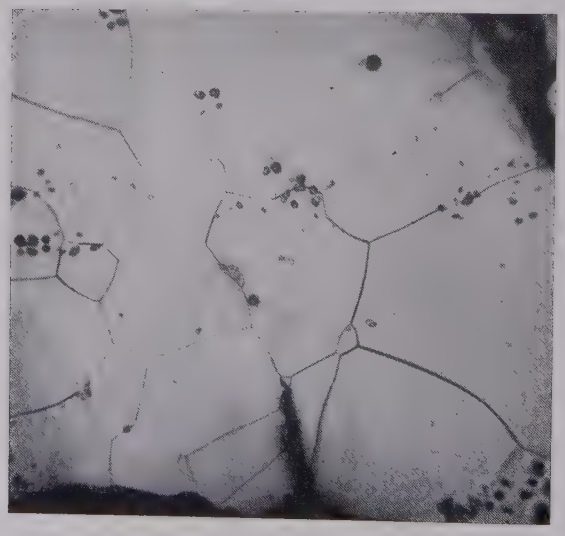
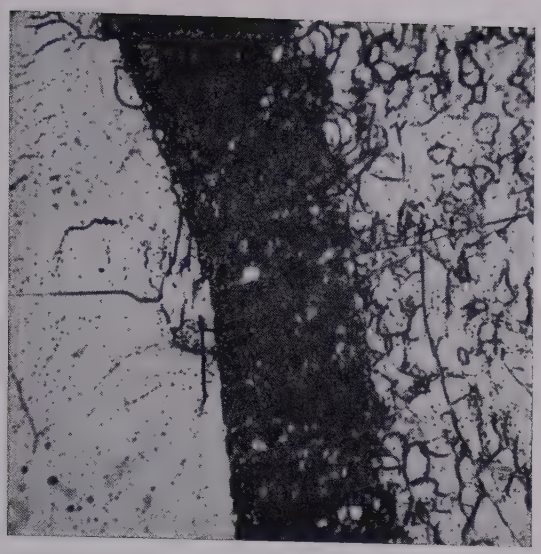


FIG. 65 (× 100)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 40 heures à 350 °C, puis recuit 1 heure à 800 °C. Grains recristallisés.



(× 200) FIG. 66

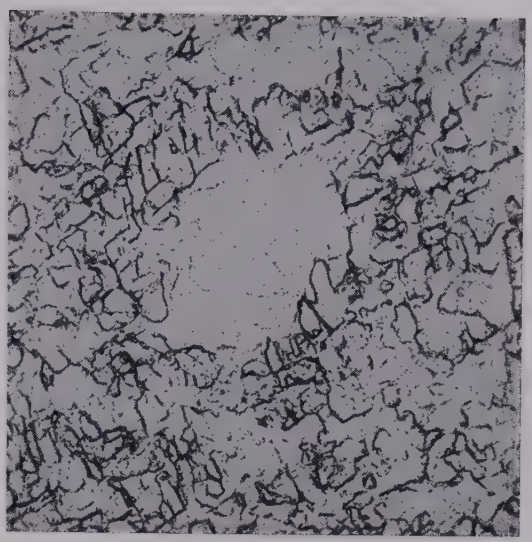
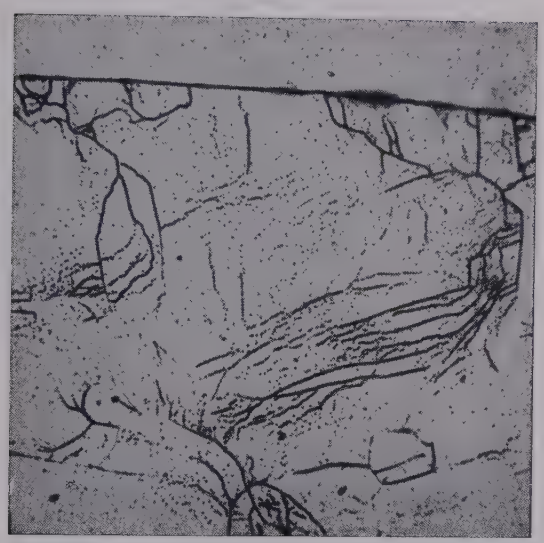


FIG. 67 (× 200)



(× 200) FIG. 68

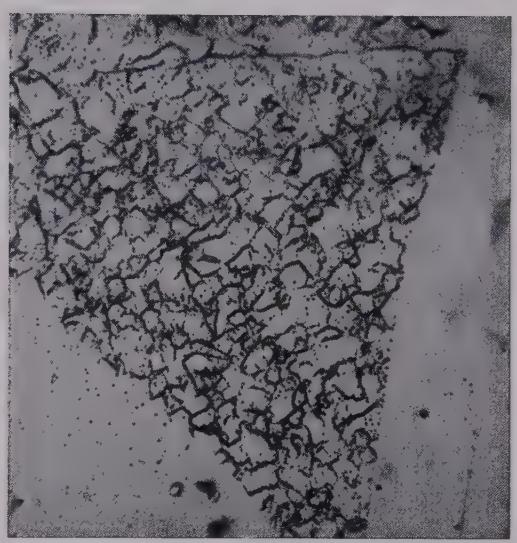


FIG. 69 (× 200)

FIG. 66 à 69

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 16 heures à 300 °C, puis recuit 1 heure à 1 000 °C.

gauche comporte quelques dislocations résiduelles, tandis que celui de droite en est exempt. On peut observer, en outre, les fronts très nets de la recristallisation.

La sous-structure est souvent très stable et des régions polygonisées peuvent subsister à côté de grains de recristallisation, même après un recuit prolongé à 1 000 °C (fig. 70, 16 heures à 300 °C + 16,5 heures à 1 000 °C + 45 minutes à 250 °C) ; cependant, la taille des sous-grains augmente en fonction de la durée du traitement à haute température.

La recristallisation est plus facile après une décomposition totale; la figure 71 a été obtenue à partir d'un échantillon décomposé à 300 °C (pendant 65 heures 1/2) puis soumis à un recuit de 30 minutes à 1 000 °C. Il y a deux sortes de structures : l'une très serrée, qui semble correspondre à la structure existant aussitôt après la transformation en protoxyde, avant toute migration des dislocations et l'autre plus grossière, qui résulte vraisemblablement d'une redistribution des dislocations en parois. Dans le même échantillon, la recristallisation est très avancée après une heure à 1 000 °C (fig. 72) ; la recristallisation totale est ensuite très rapide.

En résumé, un échantillon de protoxyde de fer, totalement ou presque totalement décomposé par un revenu au-dessous de 570 °C peut recristalliser lors d'un recuit au-dessus de cette température. Le processus est le suivant : le fer et la magnétite se recombinent pour former du protoxyde, la réaction crée ou laisse de nombreuses dislocations, qui se réarrangent ensuite en parois. Des germes de recristallisation se développent aux dépens de la matrice perturbée. Les grains recristallisés ne contiennent pas de sous-joints.

Dans un échantillon partiellement transformé en T_3, la recristallisation est plus difficile. Les nouveaux grains contiennent souvent des dislocations résiduelles et parfois des régions où la polygonisation persiste. Les endroits correspondant à T_2 présentent, après recuit, une sous-structure dont les sous-grains sont plus petits au voisinage des régions correspondant à T_3.

Les cristaux décomposés, puis « retransformés » se comportent donc comme des cristaux écrouis [24]. La perturbation peut avoir pour origine, d'une part, la création des nouveaux interfaces et, d'autre part, les changements de volume de l'échantillon lors de la décomposition puis de la transformation inverse. La réaction T_2 peut s'accompagner d'une légère variation de volume : par exemple avec $Fe_{0,95}O$ en supposant que le protoxyde métastable ait la composition correspondant à $Fe_{0,99}O$ et en prenant pour densité du protoxyde métastable riche en fer une valeur extrapolée à partir de la relation existant entre la densité et la composition, la diminution de volume de 0,4 %. De même, il y a une augmentation de volume de 5 % environ lors de T_3.

Ces conclusions sont en bon accord avec l'analyse dilatométrique de Fischer, Hoffmann et Shimada [22] : en montant en température on trouve une légère contraction vers 300 °C, puis

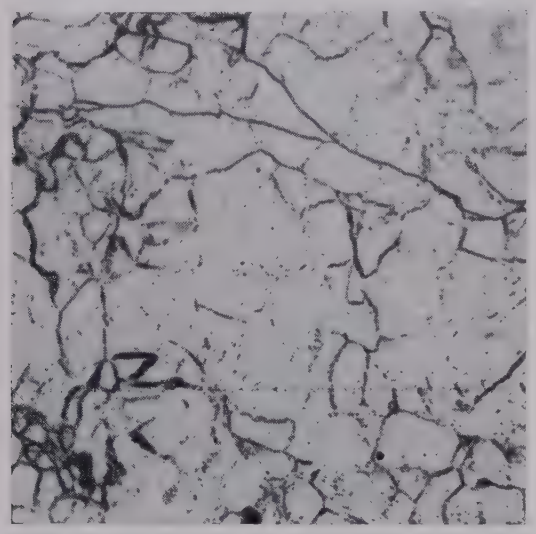


FIG. 70 (× 200)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 16 heures à 300 °C, puis recuit 16 h 30 à 1 000 °C.

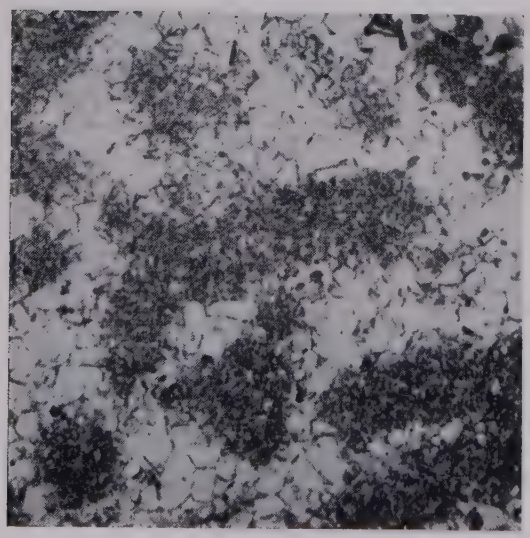


FIG. 71 (× 200)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 65 h 30 à 300 °C, puis recuit 30 minutes à 1 000 °C.

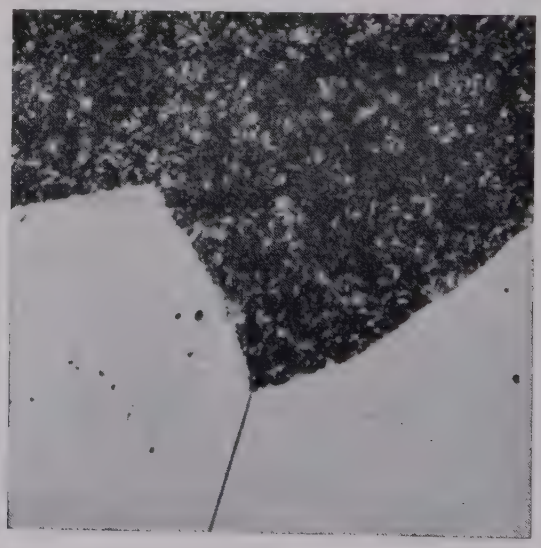


FIG. 72 (× 200)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 65 h 30 à 300 °C, puis recuit 1 heure à 1 000 °C.

une dilatation assez importante entre 400° et 450 °C. La contraction correspond à T_2 et la dilatation à T_3. Le recuit au-dessus de 570 °C provoque une diminution de volume.

D'autre part, nous avons pu mettre en évidence des lignes de glissement consécutives à la variation de volume dans la matrice autour des nodules de T_3 (fig. 73) : l'échantillon polycristallin, saturé en fer à 1 050 °C a été vieilli pendant 2 heures à 400 °C et refroidi lentement afin d'éviter le choc thermique. Il a été ensuite traité une demi-heure à 250 °C

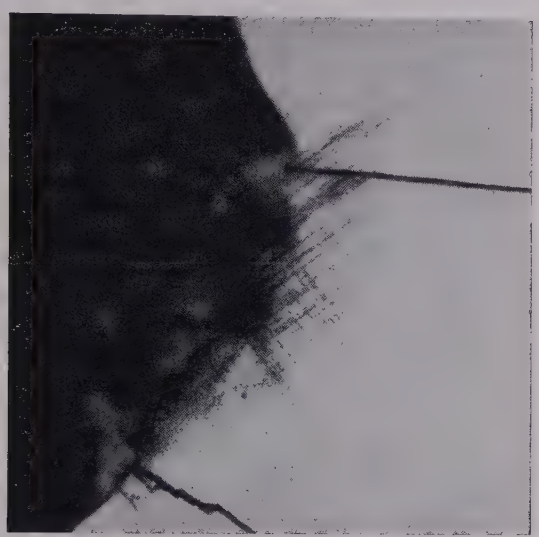


FIG. 73 (× 500)

$Fe_{0,94_8}O$ vieilli 2 heures à 400 °C.

La zone sombre est un nodule de T_3. Les lignes de glissement sont décorées par les précipités de magnétite, formés par traitement de 30 minutes à 250 °C.

pour décorer les dislocations. On peut penser que les dislocations ainsi créées autour des nodules, se réarrangent en parois pendant le recuit au-dessus de 570 °C et donnent naissance à la structure polygonisée que montre la figure 63.

Les dislocations qui apparaissent au début du recuit à l'emplacement des nodules de T_3 seraient dues au changement de volume qui accompagne la transformation inverse.

Le calcul du changement de volume spécifique a été fait sans tenir compte de la dilatation thermique des phases; le coefficient de dilatation de FeO est de $12{,}2 \times 10^{-6}/°C$ entre 100 et 1 000 °C [25]; celui de la magnétite n'est pas connu. Si nous supposons ce dernier compris entre $1 \times 10^{-6}/°C$ et $20 \times 10^{-6}/°C$, la différence relative de dilatation est au maximum de l'ordre de 1 % à 1 000 °C. Par conséquent, l'erreur faite sur le calcul du changement de volume spécifique est faible. D'autre part, les contraintes qui peuvent se produire au cours du refroidissement par suite de la différence des coefficients de dilatation de FeO et de la zone transformée doivent être faibles par rapport aux contraintes dues à la transformation.

Lors de la recristallisation, les nouveaux grains ont peu de défauts et en particulier ils ne contiennent pas de sous-joints. Leur stabilité s'explique par le nombre très réduit des dislocations qui, nous l'avons vu, servent de germes pour la précipitation de la magnétite. La vitesse globale de précipitation est réduite car un ralentissement de la réaction T_2 retarde l'apparition de T_3.

CHAPITRE V

Etude de la cinétique de décomposition au thermomagnétomètre

V.1. — INTRODUCTION.

L'étude de la cinétique de la réaction a été faite par différents auteurs à l'aide des techniques suivantes : dilatométrie [11], mesures magnétiques [17], analyse chimique [16] et analyse par diffraction des rayons X [8]. Les lois déduites de ces mesures ne tiennent pas compte de l'existence des trois stades différents dont nous avons montré l'existence dans les chapitres précédents.

C'est pourquoi il nous a paru nécessaire de reprendre les expériences. Nous avons choisi la thermomagnétométrie dont les possibilités dans ce domaine ont été montrées par Bénard [14, 17]. Le protoxyde de fer n'est pas magnétique quelle que soit la composition, mais les produits de sa décomposition, la magnétite et le fer, sont tous les deux fortement magnétiques. Il en résulte la possibilité de suivre quantitativement le développement de T_2 et T_3 par la mesure de l'évolution de l'ai-

mantation au cours des revenus isothermes: pendant T_2, l'aimantation est proportionnelle à la quantité de magnétite précipitée. De même, pendant T_3, l'augmentation d'aimantation depuis la fin de T_2 est proportionnelle à la quantité de protoxyde décomposé.

V.2. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.

V.2.1. - Thermomagnétométrie.

Les essais ont été effectués avec un thermomagnétomètre Chévenard, muni d'un dispositif pour essais isothermes, dont le principe est le suivant (fig. 74) : l'échantillon (E) est placé à l'extrémité d'une tige de silice (T), qui porte à l'autre extrémité un contrepoids, et qui est suspendue horizontalement par des fils de tungstène. Il peut être introduit dans un petit four (F) et placé dans le champ d'un aimant permanent puissant (A). Les positions respectives du four et de l'aimant sont représentées sur la figure. La température du four est mesurée par un thermocouple chromel-alumel placé dans le four au voisinage de l'échantillon.

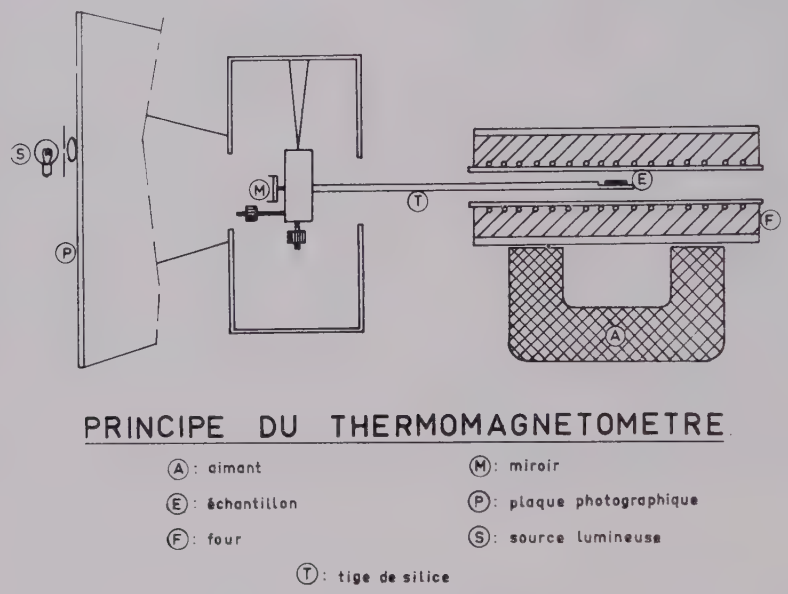


FIG. 74

Si l'échantillon est magnétique, il est attiré vers le bas. tandis que l'autre extrémité du fléau de silice se déplace vers le haut. Le déplacement de l'éprouvette se traduit, grâce à un système se composant d'une source lumineuse (S) et d'un miroir (M) solidaire du fléau, par le déplacement vertical d'un point lumineux sur la plaque photographique (P) placée verticalement à environ un mètre du miroir. La plaque photographique elle-même se déplace horizontalement, grâce à un mécanisme d'horlogerie, à vitesse uniforme (6,3 mm par heure).

Le déplacement vertical, h, du point lumineux sur la plaque photographique n'est pas rigoureusement proportionnel à l'aimantation de l'échantillon. En effet, l'intensité du champ magnétique à la hauteur de l'échantillon est 300 œrsteds seulement, si bien que la valeur de l'aimantation observée ne correspond pas à la saturation. De plus, l'échantillon se déplace dans le champ pendant la mesure : il faut donc tenir compte de la variation de l'intensité du champ et corriger les résultats.

V.2.2. - Correction de la courbe thermomagnétométrique.

La force exercée dans la direction $z'z$ sur un échantillon placé dans un champ magnétique (H) hétérogène est donnée par :

$$F = M \frac{\partial H}{\partial z} \qquad (6)$$

où M est l'aimantation de l'échantillon et où

z détermine sa position sur l'axe $z'z$, axe vertical passant par son centre.

Le système peut être schématisé comme l'indique la figure 75. La condition d'équilibre est donnée par :

$$m_1 l_1 \cos\theta + m_3 l_3 \sin\theta = m_2 l_2 \cos\theta + m_4 l_4 \sin\theta,$$

ou :

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{m_1 l_1 - m_2 l_2}{m_4 l_4 - m_3 l_3}$$

ou encore, si θ est faible :

$$\theta = \frac{m_1 l_1 - m_2 l_2}{m_4 l_4 - m_3 l_3}$$

Le déplacement correspondant, Δh, du point lumineux sur la plaque photographique est :

$$\Delta h = L \operatorname{tg}(2\Delta\theta) \simeq 2 L \Delta\theta$$

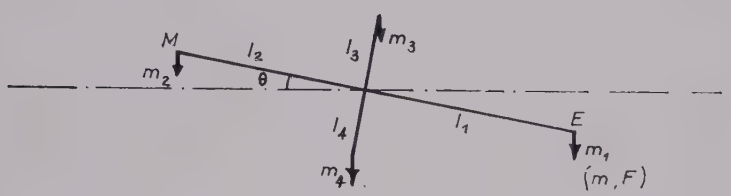
où L est la distance entre le miroir et la plaque.

Pour un autre échantillon, de masse m' et placé au même endroit sur le fléau, on aura :

$$\theta'_1 = \frac{m'_1 l'_1 + m' l - m'_2 l'_2}{m'_4 l'_4 - m'_3 l'_3}$$

$$\theta'_2 = \frac{m'_1 l'_1 + m' l + F' l - m'_2 l'_2}{m'_4 l'_4 - m'_3 l'_3}$$

$$\Delta h' \simeq 2 L \Delta\theta'$$



EQUILIBRE DU THERMOMAGNETOMETRE

FIG. 75

Représentation schématique des couples agissant sur le fléau du thermomagnétomètre.

Si l'on met un échantillon ferromagnétique de masse m sur l_1 à la distance l, la déviation θ_1 en l'absence de champ magnétique est :

$$\theta_1 = \frac{m_1 l_1 + m l - m_2 l_2}{m_4 l_4 - m_3 l_3}$$

En présence du champ magnétique :

$$\theta_2 = \frac{m_1 l_1 + m l + F l - m_2 l_2}{m_4 l_4 - m_3 l_3}$$

La déviation $\Delta\theta$ provoquée par le champ magnétique sera donc :

$$\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1 = \frac{F l}{m_4 l_4 - m_3 l_3}$$

et :

$$\Delta\theta' = \frac{F' l}{m'_4 l'_4 - m'_3 l'_3}$$

Si $m_3 l_3$ et $m_4 l_4$ sont égaux respectivement à $m'_3 l'_3$ et $m'_4 l'_4$:

$$\frac{\Delta h'}{\Delta h} = \frac{\Delta\theta'}{\Delta\theta} = \frac{F'}{F} = \frac{M'\left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)'}{M\left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)}$$

On peut prendre $m'_1 l'_1$ et $m'_2 l'_2$ de façon que $\theta'_2 = \theta_2$. Puisque la position de deux échantillons dans le champ magnétique est identique, on a :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)' = \left(\frac{\partial H}{\partial z}\right) \qquad \frac{\Delta h'}{\Delta h} = \frac{M'}{M}$$

La déflexion Δh est alors proportionnelle à l'aimantation M de l'échantillon. M dépend de l'intensité du champ magnétique, sauf à la saturation et l'allure de la variation de M' avec le champ magnétique dépend de la nature de l'échantillon et de sa forme. Cependant si la nature de l'échantillon ne varie pas, M est proportionnel à la quantité de corps ferromagnétique dont il est constitué, si l'on néglige le facteur de forme. La variation de l'aimantation de l'échantillon étudié au cours du revenu isotherme sera donc évaluée par comparaison à un échantillon étalon de même nature et de même forme occupant la même position dans le champ magnétique.

En pratique, nous procédons ainsi : l'échantillon étalon est placé en E, puis on fait varier sa hauteur progressivement, en agissant sur le contrepoids ou en ajoutant un par un de petits poids non magnétiques en E. A chaque fois on enregistre sur la plaque photographique la position initiale (h_1) du point lumineux en l'absence de champ et la position (h_2) dans le champ magnétique. On trace la courbe représentant les variations de $\Delta h = h_2 - h_1$ en fonction de h_2. Pour l'échantillon étudié, on détermine $\Delta h'$ et h'_2 et on lit la valeur de Δh correspondant à la même position dans le champ, c'est-à-dire à h'_2 sur la courbe $\Delta h - h_2$ relative à l'échantillon étalon. Le rapport des aimantations M' et M de l'échantillon et de l'étalon est alors donné par :

$$A = \frac{M'}{M} = \frac{\Delta h'}{\Delta h}$$

Nous avons établi la courbe de correction avec un échantillon totalement décomposé. Nous avons vérifié que la courbe $\Delta h - h_2$ d'un échantillon partiellement décomposé est affine de cette courbe, ce qui justifie l'utilisation de la courbe d'étalonnage pour des échantillons en cours de décomposition. Une courbe $\Delta h - h_2$ a été tracée à l'aide d'un fil de fer. Elle est légèrement différente des précédentes. Cependant, si l'on procédait à la correction à l'aide de cette courbe, les résultats seraient très peu modifiés.

V.2.3. - Préparation des échantillons.

Des essais préliminaires nous ont montré que le poids de l'échantillon devait être de l'ordre de 10 mg, ce qui correspond à un fil de 0,5 mm de diamètre et 9 mm de longueur. Nous avons donc préparé de petits cylindres d'oxyde par oxydation de fils de fer pur de 0,5 mm de diamètre dans l'hydrogène humide. 4 séries d'échantillons de composition différente ont été préparées. Dans le tableau ci-dessous figurent les conditions d'oxydation et de traitement final, le paramètre et la composition.

Série	Condition de l'oxydation		Traitement final	Paramètre	Composition
	Température	P_{H2O}/P_{H2}			
1 (G)	1 050°	5	1 050°/16 h en présence de poudre de fer	4,311 Å	$Fe_{0,94_8}O$
2 (F)	1 050°	1,45		4,302 Å	$Fe_{0,92_6}O$
3 (B)	900°	2,25		4,291 Å	$Fe_{0,89_7}O$
4 (H)	1 050°	4,2		4,284 Å	$Fe_{0,87_8}O$

La surface des cylindres ainsi obtenus est lisse et de forme régulière, mais il y a un trou tout le long de l'axe qui est dû à la rupture partielle de cohérence entre le métal et l'oxyde pendant l'oxydation.

Ils ne contiennent pas de fer métallique et leur composition est homogène. Pourtant le protoxyde très riche en oxygène (série 4) est légèrement magnétique, sans doute à la suite de la précipitation de magnétite au cours du refroidissement. Nous utilisons la trempe la plus énergique qui ne provoque pas la formation des fissures dans l'échantillon.

Des tronçons de 5 mm environ de longueur sont découpés dans les différents fils et scellés

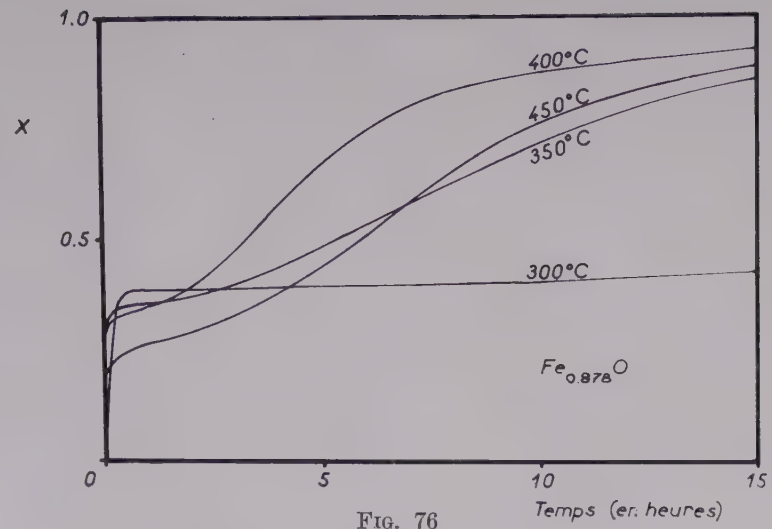


FIG. 76

Courbes de transformation pour $Fe_{0,87_8}O$.

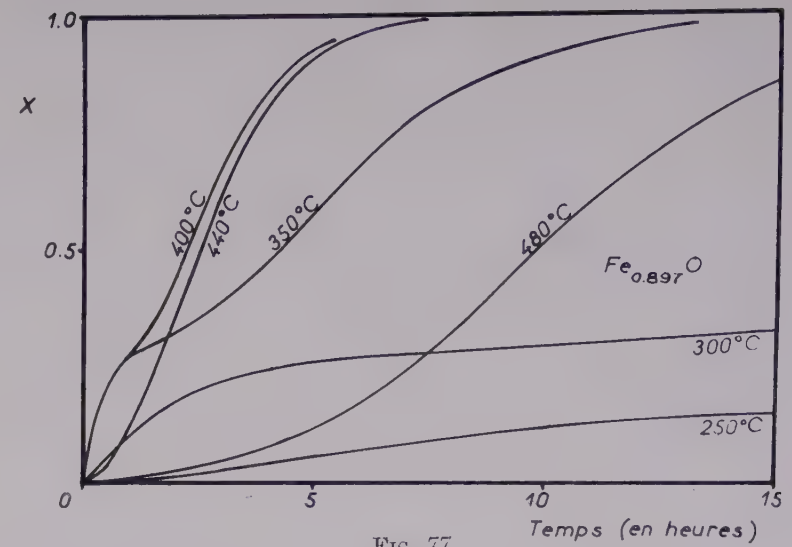


FIG. 77

Courbes de transformation pour $Fe_{0,89_7}O$.

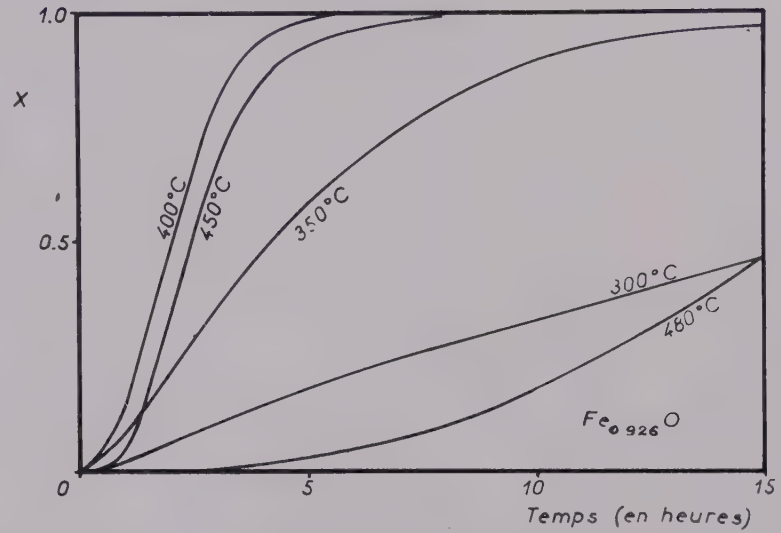


FIG. 78

Courbes de transformation pour $Fe_{0,92_6}O$.

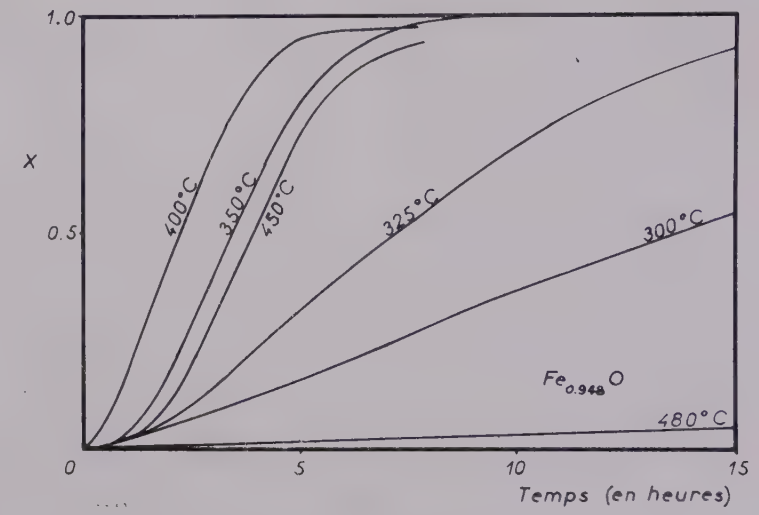


FIG. 79

Courbes de transformation pour $Fe_{0,94_8}O$.

sous vide dans de petites ampoules de pyrex dont le diamètre intérieur est légèrement supérieur à celui du fil.

D'autre part, quelques échantillons monocristallins ont été taillés à partir de gros monocristaux. Pour ce faire, le monocristal est enrobé dans de la résine et découpé en parallélépipèdes de 1 × 1 × 10 mm, qui sont polis chimiquement : on obtient ainsi des fils à peu près cylindriques et dont le diamètre se rapproche de celui des échantillons polycristallins.

Signalons que les grains cristallins dans les fils sont en général polygonisés, tandis que les monocristaux présentent très peu de sous-joints.

V.2.4. - **Mesures.**

Une fois placé l'échantillon dans le tube du thermomagnétomètre, on met en place l'aimant et le four préalablement réglé à la température d'essai (entre 250 et 520 °C). La durée de l'essai va de 24 heures à 1 mois, suivant la température de revenu et la composition du protoxyde.

On déduit du déplacement de la courbe enregistrée l'aimantation relative de l'échantillon à l'aide de la courbe de correction, comme il a été indiqué plus haut. L'évolution de l'aimantation devient rapidement très lente et il est impossible de suivre la décomposition jusqu'à la fin. Nous définissons donc le taux de décomposition X par :

$$X = \frac{A}{A_\infty}$$

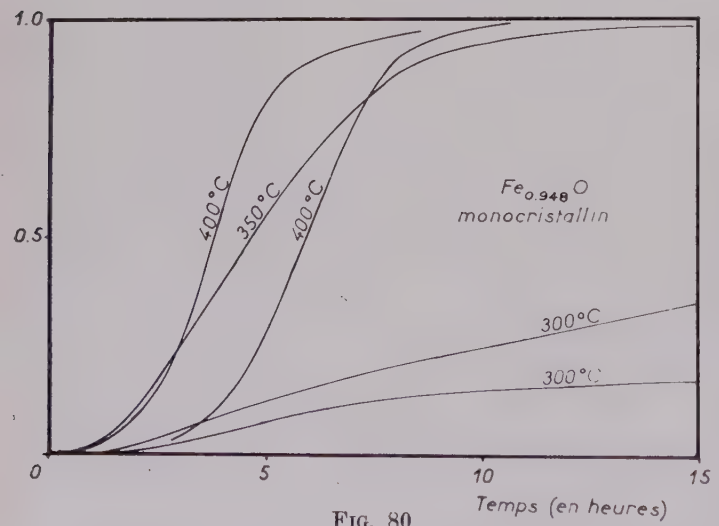


FIG. 80

Courbes de transformation pour $Fe_{0,94_8}O$ monocristallin.

où A est l'aimantation relative au temps t et A_∞ celle qui correspond au moment où la vitesse dA/dT est 1/50 de la vitesse maximale.

V.3. — **RÉSULTATS**

V.3.1. - **Caractéristiques générales des courbes.**

Nous avons reproduit, sur les figures 76 à 80, les courbes représentant l'évolution du taux de décomposition en fonction du temps, déduites des courbes d'aimantation. Pour analyser ces courbes, nous avons mesuré graphiquement la vitesse de transformation en fonction du temps, ce qui nous a conduit aux observations et aux conclusions qui suivent.

Les courbes obtenues pour $Fe_{0,87_8}O$ (fig. 76) présentent deux parties bien distinctes à toutes les températures étudiées. La première correspond à une évolution très rapide et se termine au bout d'une demi-heure environ. La deuxième partie est liée à une réaction beaucoup plus lente dont la vitesse dépend fortement de la température d'essais et est maximale pour 400 °C. D'après les observations micrographiques précédentes, on peut dire que la première partie correspond à T_2 et la deuxième partie à T_3.

La figure 77 correspond à $Fe_{0,89_7}O$; il y a deux familles de courbes : la première, pour les températures comprises entre 440 et 480 °C, ne présente qu'un seul stade, la deuxième, pour les températures inférieures à 400 °C, présente deux stades successifs. Ainsi pour cette composition, T_2 n'apparaît pas au-dessus de 440 °C. Cette réaction est d'ailleurs beaucoup moins rapide que pour $Fe_{0,87_5}O$. La partie des courbes qui lui correspond a une forme exponentielle, alors que la partie de T_3 est sigmoïdale.

Dans le protoxyde riche en fer, la séparation entre T_2 et T_3 est moins tranchée. Les courbes obtenues pour $Fe_{0,92_6}O$ au-dessus de 350 °C (fig. 78) ne présentent qu'un seul stade T_3 et ont une allure sigmoïdale. A 300 °C, la forme est complexe et la courbe correspondant à T_2 semble être aussi sigmoïdale.

Enfin, pour $Fe_{0,94_8}O$ (fig. 79), l'allure des courbes est sensiblement identique aux précédentes. A 400 °C et au-dessus il n'y a qu'un stade T_3, alors qu'à 300 et 325 °C on peut distinguer le stade T_2.

La forme des courbes obtenues pour des échantillons monocristallins (fig. 80) est analogue à celles obtenues pour des échantillons polycristallins de mêmes compositions, mais la vitesse de décomposition est très différente d'un échantillon à l'autre à la même température.

Pour montrer l'intérêt du tracé des courbes des vitesses de réaction, nous avons porté sur la figure 81 la dérivée dA/dt en fonction du temps pour certains échantillons typiques. La courbe (*a*) ($Fe_{0,94_8}O$ à 300 °C) peut être considérée comme la superposition de deux courbes : l'une qui donne un pic marqué vers 7 heures de revenu et qui correspond à T_2 et l'autre qui donne un maximum moins aigu. Les courbes (*b*) et (*c*) présentent une partie presque verticale qui correspond à T_2, puis un pic peu aigu correspondant à T_3; sur (*b*) et (*c*), la séparation des stades T_2 et T_3 est très nette, comme elle l'est également sur les courbes donnant l'évolution magnétique. (*d*) correspond à un cas où il n'y a qu'un seul stade T_3. Toutes les courbes peuvent être classées en trois catégories, schématisées par les courbes *a*, *b* et *c*, *d*. Les températures et compositions correspondantes sont indiquées dans le tableau ci-après.

Composition	(*a*)	(*b*) et (*c*)	(*d*)
$Fe_{0,87_8}O$		$300° \leqslant T \leqslant 480°$	
$Fe_{0,89_7}O$		$250° \leqslant T \leqslant 400°$	$T \geqslant 440°$
$Fe_{0,92_6}O$	$T \leqslant 300°$		$T \geqslant 350°$
$Fe_{0,94_8}O$	$T \leqslant 325°$		$T \geqslant 350°$
Monocristal	$T \leqslant 300°$		$T \geqslant 350°$

On constate que la température de transition du domaine où la réaction s'effectue en deux stades à celui où l'on n'observe qu'un seul stade varie en fonction de la composition. Pour les deux protoxydes riches en fer, elle se situe entre 300 et 350 °C, pour $Fe_{0,89_7}O$ entre 400 et 440 °C alors que pour $Fe_{0,87_8}O$, il y a toujours deux stades jusqu'à 480 °C.

Sur la figure 82, nous avons rassemblé les courbes obtenues pour 300 °C. T_2 est d'autant plus rapide que le protoxyde est plus riche en oxygène, alors que T_3 est d'autant plus lent. Le taux de décomposition correspondant à T_2 est plus important dans le protoxyde riche en oxygène. Enfin, l'échantillon monocristallin se décompose plus lentement que les échantillons polycristallins.

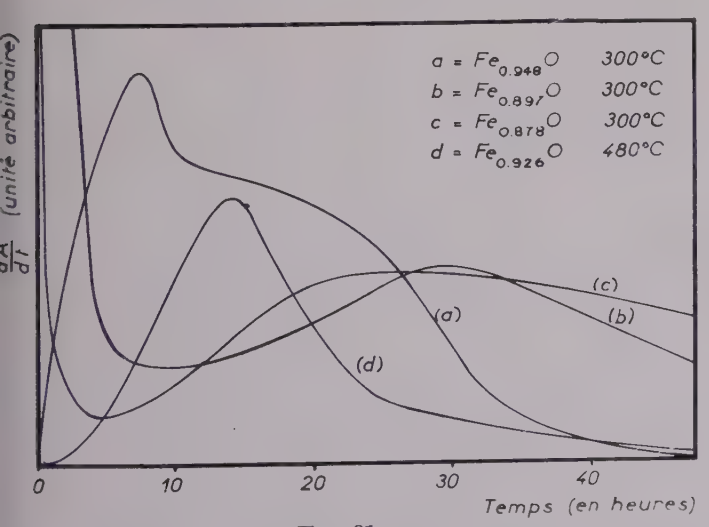


Fig. 81

Vitesse de transformation (dA/dt) pour divers échantillons.

V.3.2. - Analyse des courbes.

V.3.2.1. - Portion des courbes correspondant à T_2

La partie des courbes de $Fe_{0,87_8}O$ et $Fe_{0,89_7}O$ correspondant à T_2 a une forme exponentielle simple, rappelant les courbes des réactions du premier ordre. En effet, on obtient une droite en portant le logarithme de dA/dt en fonction du temps t. On a donc :

$$\log \frac{dA}{dt} = K_1 - K_2 t$$

où K_1 et K_2 sont constantes. Par intégration, on obtient :

$$A = A_0 (1 - e^{-kt}) \qquad (9)$$

en admettant que $A = O$ au temps $t = O$ et que A tende vers A_0 lorsque t tend vers l'in-

fini. k est une constante. Pour tenir compte du fait qu'il y a un léger retard au début, dû au temps nécessaire pour la mise en température de l'échantillon il est préférable de prendre la forme suivante :

$$A = A_0 (1 - e^{-k(t - t_0)}) \qquad (10\,a)$$

et pour le taux de décomposition durant T_2, $X = A/A_0$, on obtient :

$$X = 1 - e^{-k(t - t_0)} \qquad (10\,b)$$

Cependant dans le cas des échantillons riches en fer, la loi (10) n'est pas valable. Les courbes satisfont approximativement à la loi plus générale :

$$A = A_0 (1 - e^{-k(t - t_0)^n} \qquad (11\,a)$$

ou

$$X = 1 - e^{-k(t - t_0)^n} \qquad (11\,b)$$

Pour vérifier cette loi il faut connaître X, c'est-à-dire A_0. Cette valeur ne peut être

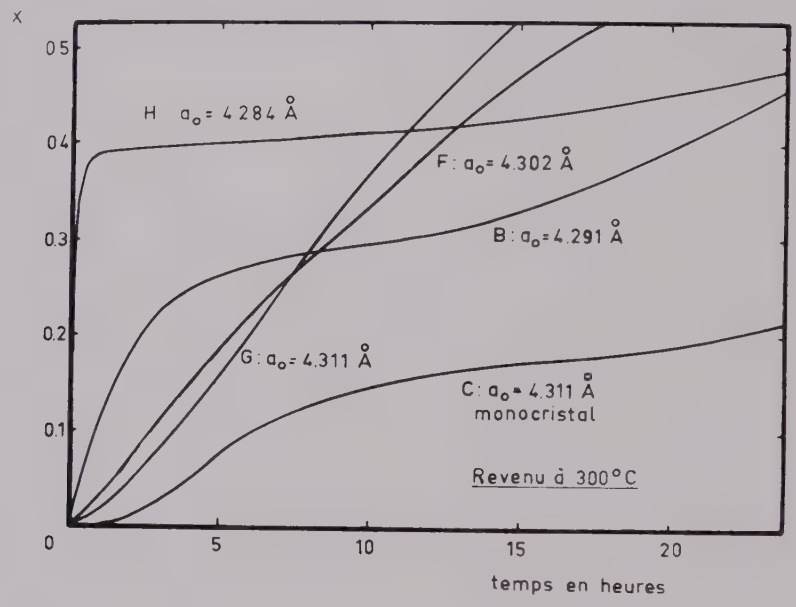


FIG. 82

Comparaison des courbes de transformation à 300 °C.

H = $Fe_{0,87_3}O$, B = $Fe_{0,89_7}O$, F = $Fe_{0,92_0}O$, G = $Fe_{0,94_8}O$ et C = $Fe_{0,94_8}O$ monocristallin.

Le coefficient k peut être facilement mesuré à partir du tracé de la droite représentant $\log (dA/dt)$ en fonction du temps t. Pour obtenir A_0 et t_0 on différencie l'équation (10 a) :

$$\dot{A} = \frac{dA}{dt} = A_0\, k\, e^{-k(t - t_0)}$$

En tenant compte de (10 a), on a :

$$\dot{A} = k\,(A_0 - A)$$

ou

$$A_0 = A + \frac{\dot{A}}{k}$$

On peut ainsi calculer A_0 et ensuite t_0.

connue que par une estimation très approximative sur le graphique.

Le stade T_2 suit donc la loi générale (11) ; l'exposant n est égal à l'unité pour le protoxyde riche en oxygène et il est légèrement supérieur à l'unité pour le protoxyde riche en fer.

Nous avons cherché à voir si l'influence de la température pouvait résulter d'une variation du coefficient k suivant la relation :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (12)$$

Nous avons porté sur la figure 83 $\log k$ pour $Fe_{0,89_7}O$ en fonction de l'inverse de la tem-

pérature absolue de revenu. Nous obtenons une droite ayant une pente qui correspond à une chaleur d'activation Q de 22 Kcal/mole. D'autre part, dans la loi (10 *b*), si l'on néglige t_0, le temps τ_a correspondant aux taux de décomposition X *a* est donné par :

$$\frac{1'}{\tau_a} = \frac{k}{ln \frac{1}{1 - X_a}}$$

et si l'on porte $1/\tau_a$ en fonction de $1/T°K$, on doit obtenir une droite parallèle à la précédente, ce que l'on trouve effectivement sur la figure 83; Q = 21 Kcal/mole à partir de cette droite.

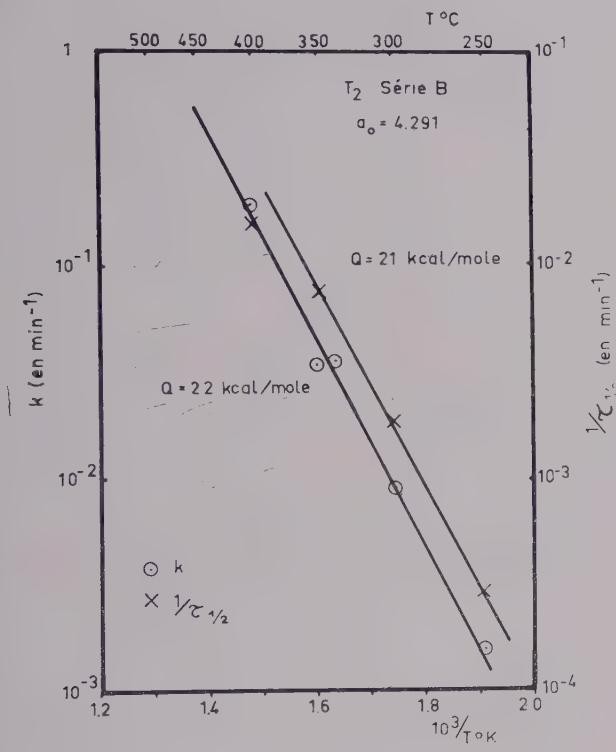


FIG. 83

Variation du coefficient de la vitesse de transformation T_2 et de l'inverse du temps $\tau_{1/2}$ correspondant à X = 0,5, en fonction de l'inverse de la température absolue pour $Fe_{0,89_7}O$.

V.3.2.2. - **Portion des courbes correspondant à T_3**

La partie de la courbe correspondant à T_3 a une forme sigmoïdale, typique d'un processus de germination et de croissance. On peut essayer de la représenter par une expression de la forme :

$$X = 1 - e^{-(kt)^n} \qquad (13\,a)$$

ou

$$\log ln \frac{1}{1 - X} = n \log k + n \log t \qquad (13\,b)$$

où X est défini par :

$$= \frac{A - A_0}{A_\infty - A_0}$$

où A est l'aimantation relative à chaque instant, A_∞ l'aimantation relative finale définie plus haut (V.2.4.) et A_0 l'aimantation relative à la fin de T_2. Si T_2 a la forme simple de l'expression (10), on peut assez facilement déterminer A_0 et s'il n'y a pas de stade T_2, $A_0 = 0$. Enfin, dans le cas où la courbe relative à T_2 a une forme sigmoïdale, A_0 est déterminé graphiquement.

Les figures 84 à 87 représentent les courbes de log *l n* 1/1 — X en fonction de log *t* pour diverses compositions. La loi (13) est généralement satisfaite au moins pour

$$0{,}1 < X < 0{,}5.$$

La pente *n* varie en fonction de la température de revenu et de la composition, comme il est indiqué dans le tableau ci-dessous. Pour une composition donnée, elle est sensiblement constante au-dessous de 400 °C; au-dessus, elle augmente avec la température et atteint une valeur voisine de 3.

Température de revenu (°C)	Valeurs de *n*			
	$Fe_{0,94_8}O$	$Fe_{0,92_6}O$	$Fe_{0,89_7}O$	$Fe_{0,87_8}O$
250			1,4	
300	2,0		2,1	
350	2,3	1,3	1,5	1,7
400	2,3	2,1	1,4	2,0
440			2,0	
450	2,7	1,7		2,1
480		3,0	2,7	

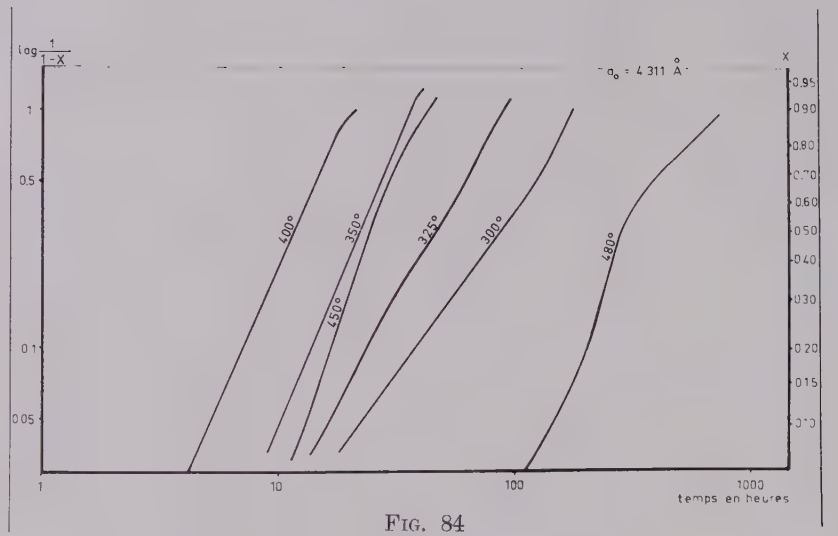


FIG. 84

Courbes de transformation T_3 pour $Fe_{0,94_8}O$.

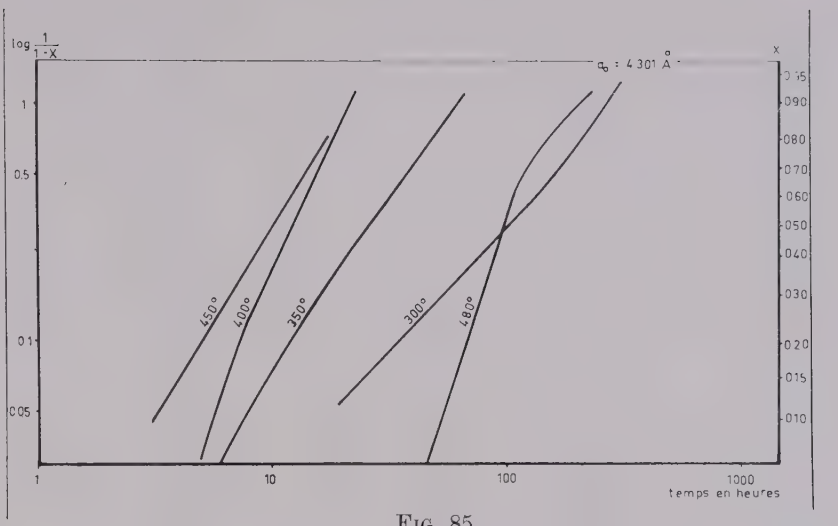


FIG. 85

Courbes de transformation T_3 pour $Fe_{0,92_6}O$.

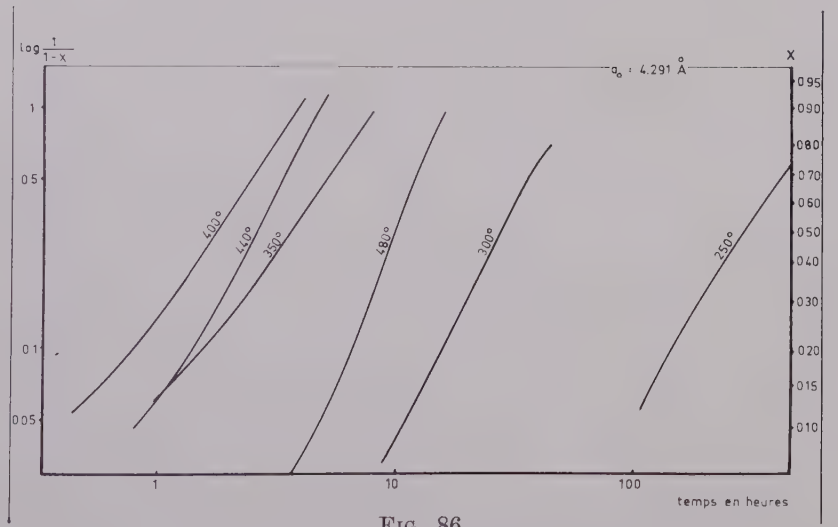


FIG. 86

Courbes de transformation T_3 pour $Fe_{0,89_7}O$.

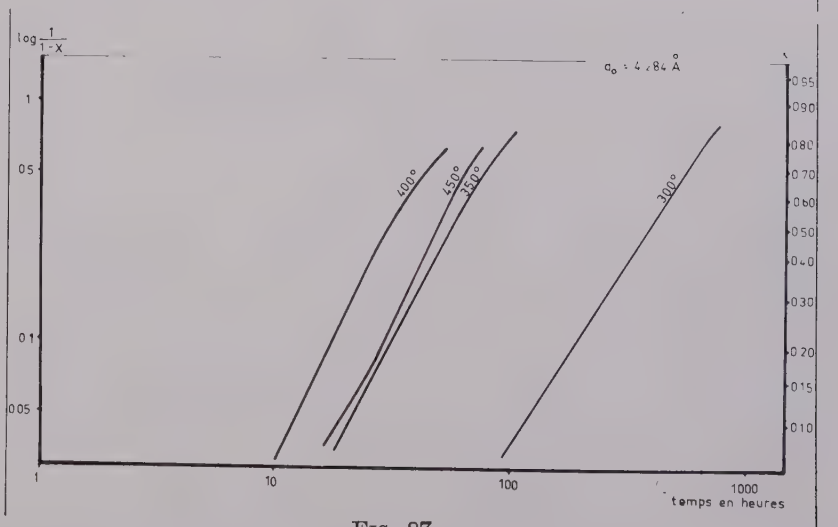


FIG. 87

Courbes de transformation T_3 pour $Fe_{0,87_8}O$.

L'influence de la composition sur le coefficient n est moins évidente, mais on peut dire que n a tendance à diminuer quand la teneur en oxygène de l'échantillon augmente.

Quant au coefficient k, il augmente en fonction de la température de revenu et atteint une valeur maximale aux environs de 400 °C, quelle que soit la composition. Au delà, il décroît et au-dessus de 500 °C, il est très petit, ce qui correspond à une réaction extrêmement lente. Si l'on porte log k en fonction de 1/T°K, on trouve une droite pour les températures basses (fig. 88). En appliquant la relation (12), on obtient pour Q les valeurs suivantes : 21,5 Kcal/mole pour $Fe_{0,94_8}O$, 28 Kcal/mole pour $Fe_{0,89_7}O$ et 29 Kcal/mole pour $Fe_{0,87_8}O$.

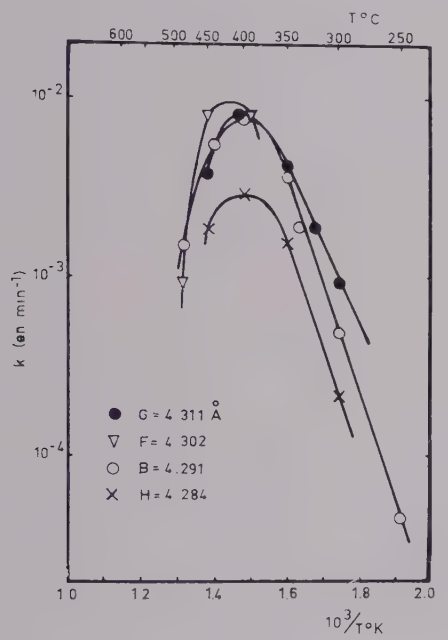


FIG. 88

Coefficient k de la vitesse de transformation T_3 pour la loi : $X = 1 - \exp -(k\,t)^n$.

V.3.2.3. - Diagramme T.T.T.

La cinétique d'une transformation peut être représentée dans un diagramme T.T.T. (temps, température, transformation), qui comporte les courbes d'égal taux de décomposition. Nous en avons établi un pour chaque composition étudiée à partir des courbes thermomagnétométriques (fig. 89 à 92). Pour le protoxyde riche en fer ($Fe_{0,94_8}O$ et $Fe_{0,92_6}O$ (fig. 89 et 90) le taux de décomposition tient compte à la fois de T_2 et T_3. Les deux diagrammes se présentent sensiblement de la même façon. La vitesse maximale se trouve vers 400 °C.

Pour $Fe_{0,89_7}O$, on peut séparer T_2 et T_3. La forme des courbes dues à T_3 est à peu près identique à celle des courbes données par le protoxyde riche en fer; la température, à laquelle la vitesse est maximale, est toutefois sensiblement plus élevée. Le diagramme correspondant à $Fe_{0,87_8}O$ montre l'existence de T_2 à toutes les températures étudiées. La vitesse maximale pour T_2 et aussi pour T_3 se situe vers 400 °C. T_2 est extrêmement rapide, T_3 est très lente.

V.4. — ÉVOLUTION MICROGRAPHIQUE DU TAUX DE DÉCOMPOSITION.

Afin d'étendre les résultats obtenus au thermomagnétomètre et d'avoir des renseignements complémentaires, nous avons effectué quelques mesures micrographiques sur la cinétique de décomposition.

V.4.1. - Réaction T_2.

Nous avons choisi, pour la détermination du taux de transformation, la méthode du comptage par points[26, 27]. Cette méthode consiste à superposer une grille et une micrographie et à compter le nombre de nœuds de la grille qui sont à l'intérieur des zones transformées. Le rapport de ce nombre au nombre total de nœuds donne le taux de transformation.

L'essai a été fait sur un échantillon polycristallin de composition $Fe_{0,94_8}O$ (saturé en fer à 1 050 °C) et vieilli à 250 °C. Après chaque étape du revenu, on polit l'échantillon, on l'attaque au chloral et on prend des images micrographiques au grossissement 100. Le comptage a lieu pour 400 points sur chaque micrographie.

Il est important de faire les mesures sur le même échantillon pour pouvoir comparer les résultats, car la densité de germes varie considérablement d'un échantillon à un autre. Comme elle varie aussi dans un échantillon d'un grain cristallin à un autre, le dépouillement d'une centaine de micrographies est né-

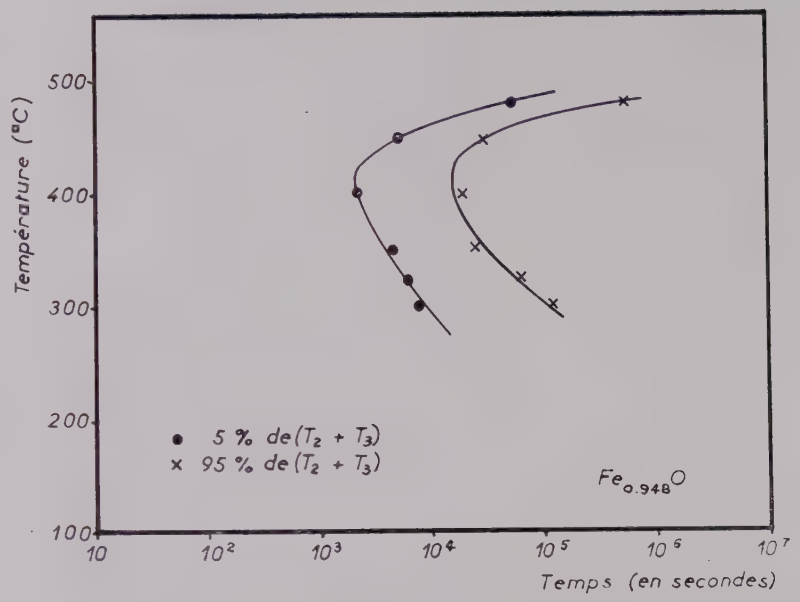


FIG. 89
Diagramme T.T.T. pour $Fe_{0,94_8}O$.

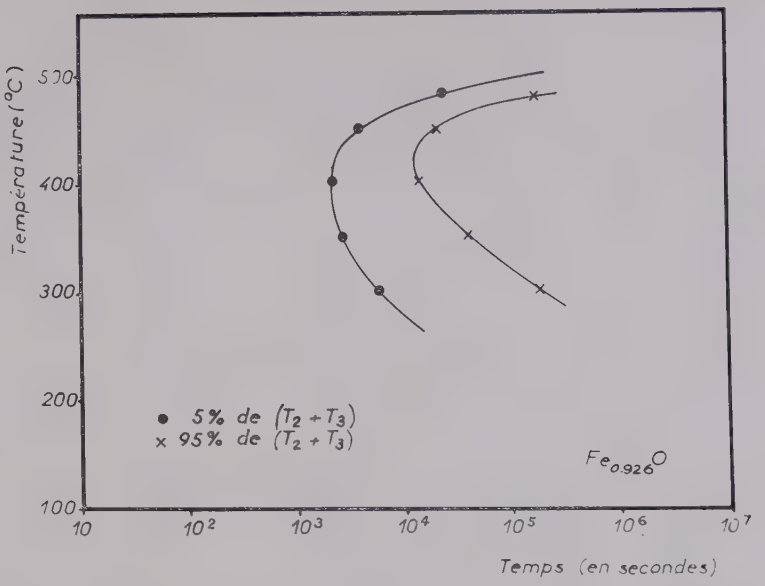


FIG. 90
Diagramme T.T.T. pour $Fe_{0,92_6}O$.

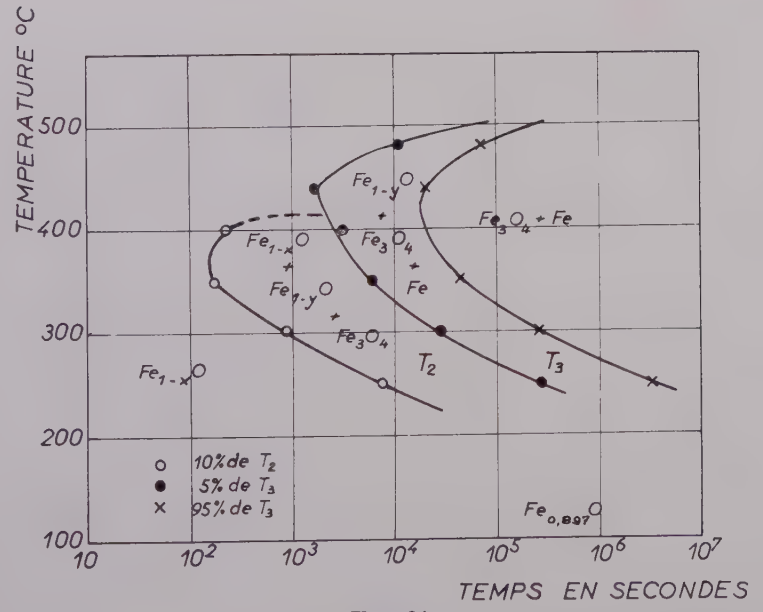


FIG. 91
Diagramme T.T.T. pour $Fe_{0,89_7}O$.

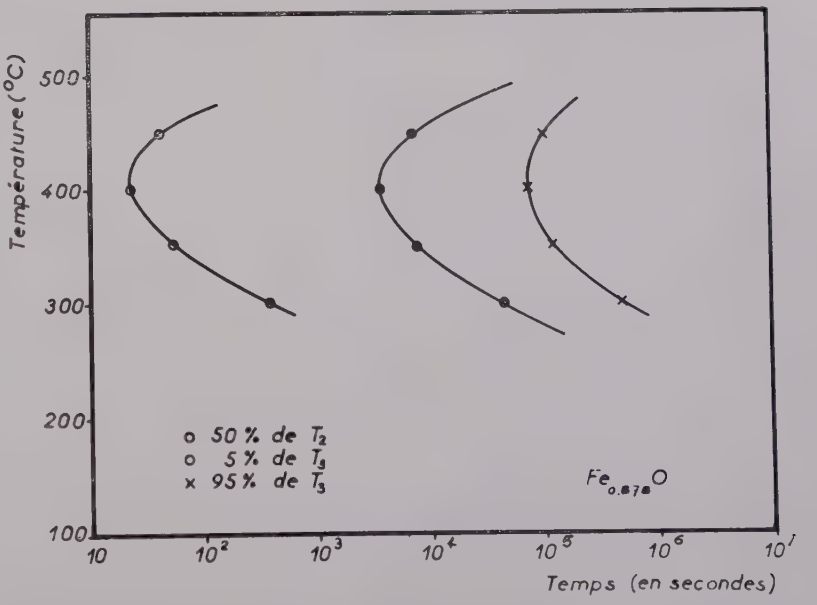


FIG. 92
Diagramme T.T.T. pour $Fe_{0,87_8}O$.

cessaire pour avoir une valeur moyenne valable.

Les résultats sont rassemblés sur la figure 93. On retrouve bien une courbe sigmoïdale. Mais lorsque l'on porte log $ln\ 1/1 - X$ en fonction de log t comme sur la figure 94, on trouve deux droites, pour lesquelles n a la valeur 1,6 et 1 respectivement.

D'autre part, nous avons déterminé la vitesse de croissance G. Les précipités ayant une forme régulière, il nous a suffi de mesurer la diagonale des précipités isolés ou la largeur des zones transformées le long des sous-joints. La figure 95 montre que la longueur maximale des branches de dendrites croît linéairement en fonction du temps. On peut en déduire que la vitesse G est constante et égale à $1{,}8 \times 10^{-8}$ cm/s.

grâce au relief produit par le changement de volume et on suit facilement leur croissance individuelle.

La figure 96 montre la distribution des diamètres des nodules après 2, 3 et 4 heures de revenu à 400 °C. La distribution, assez étroite au début, s'élargit en fonction du temps. Sur celle qui correspond à 3 heures, on peut constater l'apparition de nouveaux germes, alors qu'entre 3 et 4 heures, il n'y a plus de germination. La forme de la distribution semble indiquer une décroissance lente

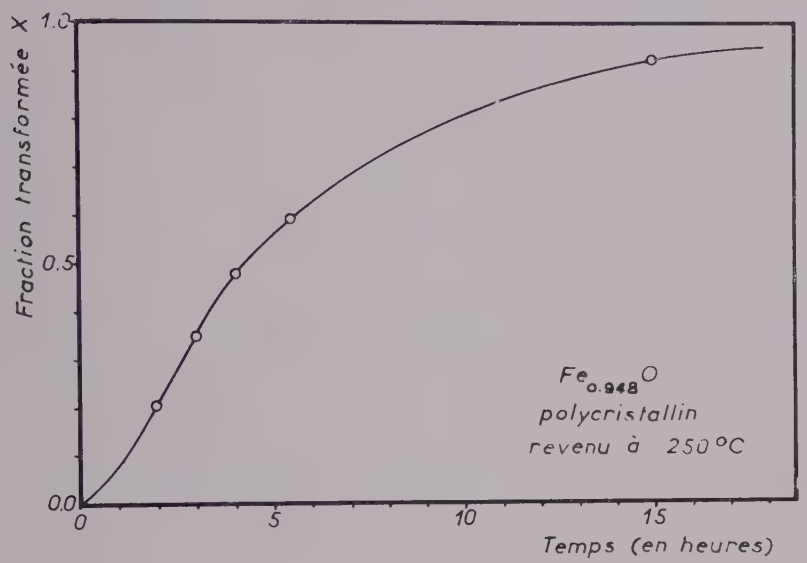


Fig. 93

Courbe de transformation T_2 établie par comptage de points pour un échantillon $Fe_{0,94_8}O$ polycristallin, ayant subi des revenus à 250 °C.

V.4.2. - Réaction T_3.

La mesure pour T_3 est très délicate à cause de son développement hétérogène. Nous nous sommes donc limités à la mesure de la vitesse G. Nous avons pris un échantillon monocristallin ($Fe_{0,94_8}O$, saturé en fer à 1 050 °C) et nous l'avons traité à 400 °C pour que la croissance soit nodulaire. Après chaque revenu, une micrographie de toute la surface a été prise à faible grossissement sans polissage, car les germes de T_3 se forment à la surface et tout enlèvement de matière modifie leur diamètre apparent. La limite de chacun de ces nodules est visible

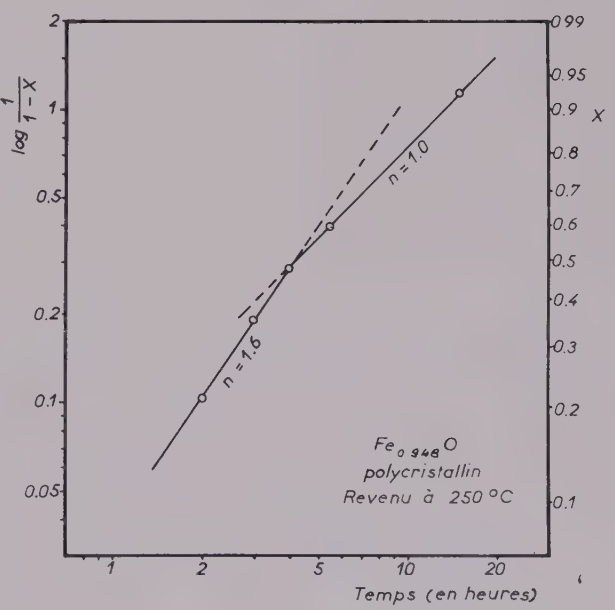


Fig. 94

log log 1/1 — X en fonction de log t

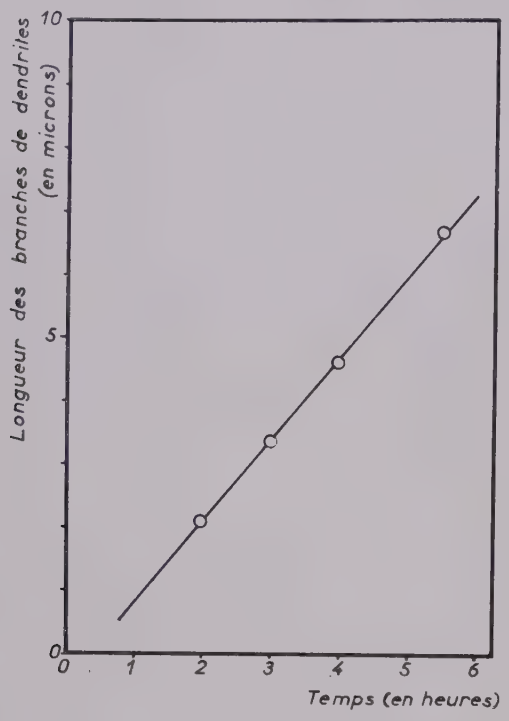


FIG. 95

Mesure de la vitesse de croissance de dendrites de T_2 d'un échantillon polycristallin $Fe_{0,94_8}O$ au cours de revenus à 250 °C.

$G = 1,8 \times 10^{-8}$ cm/s.

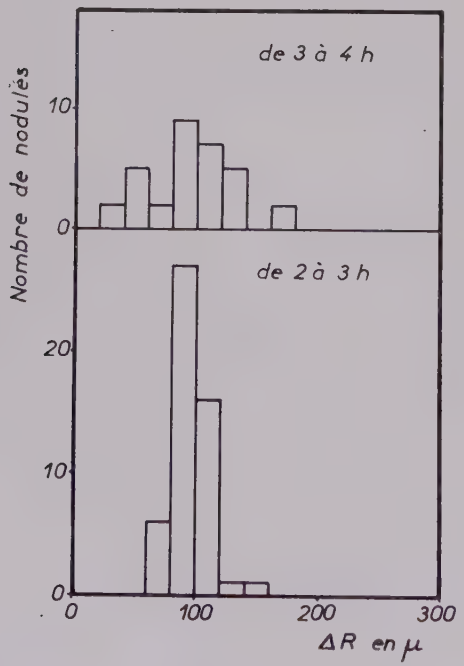


FIG. 97

Vitesse de croissance des nodules de T_3 formés au cours de revenus à 400 °C.

$G = 2,9 \times 10^{-6}$ cm/s.

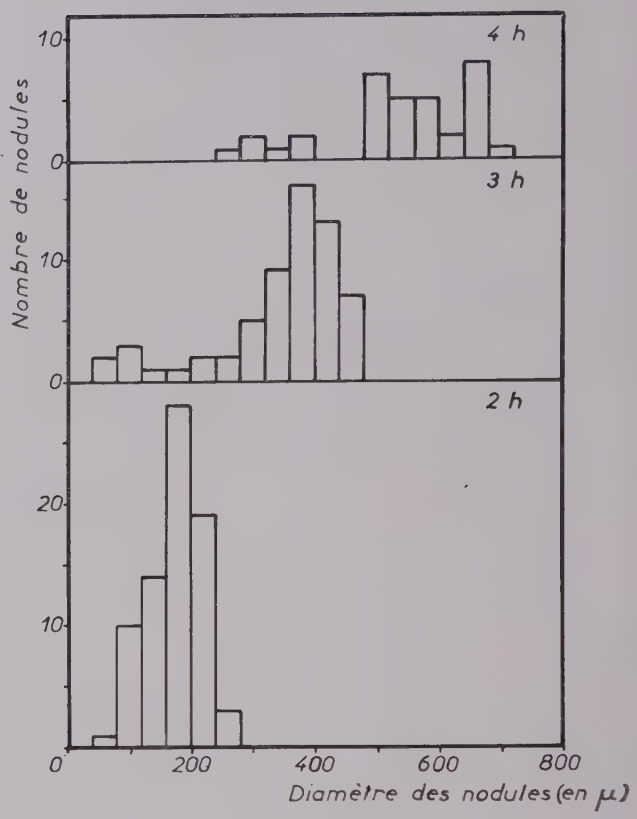


FIG. 96

Distribution des diamètres des nodules de T_3 formés au cours de revenus à 400 °C.

de la vitesse de germination en fonction du temps.

La figure 97 montre la distribution des vitesses de croissance du rayon pour chaque nodule. Des 2 à 3 heures, la distribution est assez pointue, mais de 3 à 4 heures, la dispersion est plus grande. Cependant la moyenne, G, reste constante et elle est de $2,9 \times 10^{-6}$ cm/s.

V.5. — INTERPRETATION

V.5.1. - Théorie du processus de germination et de croissance.

Il faut faire appel à la théorie de la germination et de la croissance pour interpréter les résultats de l'analyse des courbes thermomagnétométriques. Elle fut imaginée pour rendre compte du taux de décomposition $X = f(t)$ qui se produit durant la transformation perlitique ou la précipitation discontinue.

V.5.1.1. - Description générale.

D'une façon générale[28], la vitesse de la réaction est donnée par :

$$\frac{dX}{dt} = \int G \, dA \qquad (14)$$

où G est la vitesse de croissance linéaire des cellules et dA un élément de la surface d'un nodule. On doit effectuer l'intégration sur la surface totale des nodules dans un volume unitaire de l'échantillon. Lorsque G est une constante, on a :

$$\frac{dX}{dt} = G \, A_f \qquad (15)$$

Pour exprimer A_f en fonction de X et t, il est nécessaire d'introduire le volume « étendu » X_x et la surface « étendue » A_x. En effet, imaginons des nodules sphériques répartis au hasard dans la matrice. Les nodules arrivent à se toucher et la croissance s'arrête aux points de contact. Le volume d'un nodule qui croît sans être freiné par les autres, V_x, est $4/3 \, \pi \, (G\,t)^3$ et sa surface, S_x, $4\pi \, (G\,t)^2$. Le volume réel V et la surface réelle S par suite de la gêne due à la présence des autres nodules sont respectivement moins grands que V_x et S_x. Nous appellerons X_x la somme des volumes fictifs V_x pour tous les nodules et A_x la somme de S_x, en supposant que chacun d'eux puisse croître sans être gêné par des voisins. X_x et A_x sont liés par la relation :

$$\frac{dX_x}{dt} = G \, A_x \qquad (16)$$

Le rapport A_f/A_x est égal au volume non transformé $(1 - X)$:

$$A_f = (1 - X) \, A_x \qquad (17)$$

La combinaison des équations (15), (16) et (17) donne :

$$\frac{dX}{dX_x} = 1 - X \qquad (18)$$

et par intégration, il vient :

$$X = 1 - e^{-X_x} \qquad (19)$$

Pour calculer ensuite X_x, il faut faire quelques hypothèses supplémentaires sur la vitesse de germination $\dot{N}$ et sur la répartition des nodules, la vitesse linéaire de croissance G étant considérée comme constante et isotrope.

V.5.1.2. - Calcul de Johnson et Mehl[29]

On suppose que les nodules sont répartis tout à fait au hasard, sans relation avec la structure de la matrice, et que $\dot{N}$ est constante. Le volume V d'un nodule au temps t et qui s'est formé au temps $t = \tau$ est :

$$V = f \, G^3 \, (t - \tau)^3 \qquad (20)$$

où f est un facteur de forme du nodule. Le nombre de germes dn qui apparaîtrait, si la matrice n'était pas du tout transformée, pendant un intervalle de temps $d\tau$ est :

$$dn = \dot{N} \, d\tau \qquad (21)$$

dn contient les germes qui se forment réellement, mais aussi les germes qui se seraient formés dans le volume occupé par les autres nodules. On peut alors calculer X_x :

$$X_x = \int_0^t V \, dn$$

$$= \int_0^t f \, G^3 \, (t - \tau)^3 \, \dot{N} \, d\tau$$

$$= \frac{1}{4} \, f \, G^3 \, \dot{N} \, t^4 \qquad (22)$$

et par conséquent :

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{4} \, f \, G^3 \, \dot{N} \, t^4\right) \qquad (23)$$

Si la croissance est limitée à deux dimensions comme dans le cas d'une plaquette d'épaisseur faible δ par exemple :

$$V = f \, \delta \, G^2 \, (t - \tau)^2$$

et

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{3} \, f \, \delta \, G^2 \, \dot{N} \, t^3\right). \qquad (24)$$

Si elle se fait dans une seule direction, comme dans le cas d'un fil de diamètre δ,

$$V = f \, \delta^2 \, G \, (t - \tau)^2$$

et

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \, f \, \delta^2 \, G \, \dot{N} \, t^2\right). \qquad (25)$$

Dans tous les cas X est de la forme :

$$X = 1 - e^{-kt^n} \qquad (26)$$

n est égal à 4, 3 ou 2 selon que la croissance se fait dans 3, 2 ou 1 dimension.

V.5.1.3. - Calcul d'Avrami [36].

On fait la même hypothèse que dans le calcul précédent, sauf pour $\dot{N}$. On suppose qu'il existe, dans un échantillon, un nombre limité de sites, $\overline{N}$, favorables pour la germination de la nouvelle phase. Chacun des sites a une fréquence de germination ν. Pendant la transformation, les germes occupent peu à peu les sites et, au bout du temps τ, le nombre de sites disponibles sera :

$$N = \overline{N}\, e^{-\nu\tau}$$

soit pour la vitesse de germination :

$$\dot{N} = \overline{N}\, \nu\, e^{-\nu\tau} \qquad (27)$$

En portant dans l'équation (22), on trouve :

$$X_x = \int_0^t \overline{N}\, \nu\, f\, G^3\, (t-\tau)^3\, e^{-\nu\tau}\, d\tau$$

$$= -\frac{6\, f\, G^3\, \overline{N}}{\nu^3} \left[e^{-\nu\tau} - 1 + (\nu t) - \frac{(\nu t)^2}{2} + \frac{(\nu t)^3}{6} \right]$$

pour $\nu t \gg 1$,

$$X_x \simeq f\, G^3\, \overline{N}\, t^3$$

et pour $\nu t \ll 1$,

$$X_x \simeq \frac{1}{4}\, f\, G^3\, \overline{N}\, \nu\, t^4$$

$\nu t \gg 1$ correspond à une germination extrêmement rapide. Les sites sont saturés immédiatement. Il revient au même de supposer qu'un nombre $\overline{N}$ de germes existe déjà au temps $t = 0$ et qu'il n'y a pas de germination ultérieure. La condition $\nu t \ll 1$ conduit au même résultat que la condition de Johnson et Mehl lorsque $\dot{N} = \text{const.}$

On peut faire le calcul de la même façon pour la croissance à une ou deux dimensions. Le tableau ci-dessous indique la valeur de l'exposant n dans l'expression (26) pour les cas différents.

Croissance à	Johnson-Mehl	Avrami	
	$\dot{N} = \text{const.}$	$\nu t \gg 1$	$\nu t \ll 1$
Trois dimensions ..	4	3	4
Deux dimenisons ..	3	2	3
Une dimension	2	1	2

V.5.1.4. - Germination localisée aux joints de grains.

Nous avons supposé, dans les calculs précédents, que les nodules sont répartis au hasard dans la matrice. En réalité, les germes se forment presque exclusivement aux joints de grains. Johnson et Mehl ont étendu leur théorie à ce cas de germination localisée.

Leurs hypothèses sont les suivantes : les grains de la matrice sont des sphères de rayon a, la vitesse de germination sur les joints non-occupés $\dot{N}_s$ et la vitesse linéaire de croissance G sont constantes au cours de la transformation; la croissance s'arrête quand un nodule en touche d'autres ou lorsqu'il atteint un joint de grain. Ils ont calculé ainsi l'ensemble des courbes donnant X en fonction de Gt/a, en prenant un paramètre $a^3\, \dot{N}_s/G$ variant de 0,3 à l'infini.

Plus récemment, Cahn [31] a repris le calcul en modifiant les hypothèses de la façon suivante : les grains sont des polyèdres simples et la croissance est arrêtée uniquement par les autres nodules, c'est-à-dire qu'un nodule peut croître à travers un joint de grain. Lorsque la germination est très rapide et que les sites sont saturés en peu de temps, on arrive à la loi (26) :

$$X = 1 - e^{-kt^n} \qquad (26)$$

Si la germination se limite :

a) aux points communs à quatre grains, $n = 3$;

b) aux lignes communes à trois grains, $n = 2$, et

c) si elle se fait sur toute la surface des grains, $n = 1$.

Ces résultats sont comparables à ceux d'Avrami dans le cas où la germination est rapide ($\nu t \gg 1$). En effet, les nodules peuvent être considérés comme plus ou moins sphériques lorsque la germination se produit aux joints communs à quatre grains, ce qui équivaut à une germination homogène avec croissance à trois dimensions. Les nodules se soudent les uns aux autres lorsque la germination est limitée aux lignes communes à trois grains et qu'elle est rapide. Ils forment un cylindre dont la croissance est à deux dimensions et $n = 2$. Enfin, les nodules forment, dans le cas d'un joint séparant deux grains, un domaine limité de chaque côté par des parois; la croissance est alors à une dimension.

Le cas de la germination très lente est équivalent à celui de la germination homogène, quelle que soit la nature du site de germination. La forme de $X(t)$ dépend de la forme de $\dot{N}(t)$; en prenant :

$$\dot{N} = k\, t^n$$

l'équation (26) devient :

$$X = 1 - e^{-kt^{1+n}} \qquad (28)$$

V.5.1.5. - Calcul d'Ilschner [32]

Les calculs précédents conduisent tous à une forme générale (26) de la loi de la transformation :

$$X = 1 - e^{-kt^n} \qquad (26)$$

Mais Ilschner a montré que l'on peut aussi bien aboutir à une autre forme. Il prend un modèle, où un certain nombre de germes sphériques existent au temps

$$t = 0 \qquad (N(t) = 0 \text{ pour } t > 0),$$

et sont répartis régulièrement aux nœuds d'un réseau cubique. La plus petite distance entre deux germes est $2d$, et G est constante. Le taux de transformation en fonction du temps est le suivant :

$$X = \frac{\pi}{6}\left(\frac{G}{d}\right)^3 t^3 \text{ pour } 0 \leqslant t \leqslant \frac{d}{G}$$

$$X = -\frac{\pi}{3}\left(\frac{G}{d}\right)^3 t^3 + \frac{3\pi}{4}\left(\frac{G}{d}\right)^2 t^2 - \frac{\pi}{4}$$

$$\text{pour } \frac{d}{G} \leqslant t \leqslant \frac{\sqrt{2}\, d}{G}$$

La continuité est conservée au temps $t = d/G$ qui correspond au moment où les sphères sont tangentes. Pour

$$t = \sqrt{2}\, d/G,\ X = 0{,}975,$$

par conséquent les deux fonctions suffisent pratiquement pour rendre compte de la totalité de la transformation. Pour $t > \sqrt{2}\, d/G$, on peut prendre une fonction linéaire qui a la valeur 1 au temps $t = \sqrt{3}\, d/G$. Ces expressions se traduisent par une courbe presque identique à celle correspondant à

$$X = 1 - e^{-kt^{4}}$$

en choisissant une valeur de k appropriée.

V.5.1.6. - Comparaison aux résultats expérimentaux.

Les théories, à l'exception de celle d'Ilschner, conduisent à l'aide d'hypothèses assez simples, à la loi $X = 1 - e^{-kt^n}$, que les résultats expérimentaux vérifient assez bien. n est compris entre 2 et 3 dans le cas de la précipitation discontinue [33] et entre 1 et 8 pour la transformation perlitique [34]. La vitesse G est en général constante et on la détermine par la mesure du diamètre des nodules les plus grands pour plusieurs temps de vieillissement. En ce qui concerne la fréquence de germination, on trouve $\dot{N} = kt^n$ pour la transformation dans certains aciers (avec $n = 8$ dans l'équation (26)) [34, 35], $\dot{N} = a\, e^{kt}$ pour la recristallisation de l'aluminium à grains fins [36], tandis que pour la recristallisation de l'aluminium à gros grains [36], $\dot{N}$ passe de zéro à un maximum, puis décroît lentement.

V.5.2. - Interprétation des résultats obtenus avec FeO.

V.5.2.1. - Transformation T_2.

La transformation T_2 est bien représentée par la loi :

$$X = 1 - e^{-k\,(t-t_0)^n} \qquad (11\,b)$$

dans laquelle n est égal à 1 lorsque le protoxyde est riche en oxygène et n est supérieur à 1 lorsque le protoxyde est riche en fer. L'analyse micrographique précise que $n = 1{,}6$ pour $X < 0{,}5$ et $n \simeq 1$ pour $X > 0{,}5$ pour $Fe_{0{,}94_8}O$ à 250 °C. La vitesse de croissance linéaire G est indépendante du temps. La germination est pratiquement immédiate et limitée aux sous-joints et aux défauts cristallins. D'après la théorie d'Avrami et Cahn, si ces derniers sont ponctuels, n devrait être égal à 3. S'ils sont linéaires (dislocations), n devrait être égal à 2 et, s'ils sont à deux dimensions (sous-joints), n devrait être égal à 1.

Le protoxyde $Fe_{0{,}89_7}O$, préparé à 900 °C contient un nombre plus grand de sous-joints que l'oxyde préparé à 1 050 °C; il est donc raisonnable que n soit égal à 1.

Dans le protoxyde riche en fer, on trouve que n est supérieur à 1. Puisque la germination est rapide, on peut penser que ceci est dû à la présence des nombreuses dislocations isolées qui servent de germes. La répartition des germes isolés n'est pas très uniforme et ils sont moins serrés au voisinage de sous-joints. Lorsque la transformation progresse, les zones transformées autour des germes isolés arrivent à se toucher pour former de grands nodules avec un front de croissance moins sphérique. Il en résulte une diminution de n : ceci peut expliquer les observations faites à 250 °C.

V.5.2.2. - Tranformation T_3.

La transformation T_3 suit la loi (13), n variant entre 1,3 et 3 suivant la température et la composition. G est constante, mais $\dot{N}$ semble dépendre du temps. La germination est surtout localisée aux joints de grains. A basse température, $\dot{N}$ est grande et la saturation des sites de germination se produit en peu de temps. La croissance a lieu par le déplacement d'un front à deux dimensions, ce qui explique la valeur faible de n à basse température. A haute température, $\dot{N}$ est faible et l'on observe des germes isolés qui peuvent croître assez longtemps sans être arrêtés par leurs voisins. Pas conséquent n augmente avec la température.

D'autre part, la vitesse de transformation est maximale vers 400 °C. C'est un phénomène caractéristique de ce type de transformation qui s'explique qualitativement de la manière suivante : la vitesse globale de la réaction est étroitement liée à G, or deux facteurs principaux influencent ce terme : la diffusion et la variation d'énergie libre ΔF. La vitesse de diffusion est d'autant plus grande que la température est plus élevée alors que la variation d'énergie libre ΔF est d'autant plus faible que la température est plus voisine de 570 °C. Zener [37] donne la relation suivante :

$$G \sim (Te - T)^2\, e^{-\frac{Q}{RT}}$$

où Te est la température correspondant à la limite de solubilité de l'eutectoïde dans notre cas et Q la chaleur d'activation de diffusion. Les deux facteurs ont des effets contraires sur G qui peut alors atteindre une valeur maximale.

Il faut tenir compte de plus de ce que la fréquence de germination diminue lorsque la température augmente.

CHAPITRE VI

Discussion générale

VI.1. - JUSTIFICATION THERMODYNAMIQUE DES TROIS STADES.

Le protoxyde de fer, soumis à un revenu isotherme se décompose en trois stades successifs, T_1, T_2 et T_3, distincts dans certains domaines de température et de composition.

T_1 est un stade de pré-précipitation : du protoxyde enrichi en lacunes apparaît en plaquettes cohérentes dans une matrice, elle-même enrichie en fer. Cette réaction s'écrit :

$$Fe_{1-x}O \rightarrow \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}\, Fe_{1-x_1}O + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}\, Fe_{1-x_2}O \qquad (x_2 > x > x_1) \quad (29)$$

$Fe_{1-x_1}O$ est le protoxyde enrichi en fer et

$Fe_{x-1}O$ le protoxyde enrichi en lacunes, par conséquent en oxygène.

T_2 correspond à la précipitation de la magnétite avec formation de protoxyde enrichi en fer, suivant la réaction :

$$\frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} Fe_{1-x_1}O + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} Fe_{1-x_2}O \rightarrow \frac{1 - 4x}{1 - 4y} Fe_{1-x}O + \frac{x - y}{1 - 4y} Fe_3O_4 \quad (x_2 > x > x_1 > y) \qquad (30)$$

$Fe_{1-y}O$ est le protoxyde enrichi en fer.

Dans le cas où il n'y a pas de stade T_1, on a directement :

$$Fe_{1-x}O \rightarrow \frac{1 - 4x}{1 - 4y} Fe_{1-y}O + \frac{x - y}{1 - 4y} Fe_3O_4 \quad (x > y) \qquad (31)$$

T_3 est le stade ultime de la décomposition du protoxyde métastable $Fe_{1-y}O$ en magnétite et en fer :

$$Fe_{1-y}O \rightarrow \frac{1 - 4y}{4} Fe + \frac{1}{4} Fe_3O_4 \qquad (32)$$

Dans le cas où il n'y a ni T_1, ni T_2, $Fe_{1-x}O$ se décompose directement en deux phases stables :

$$Fe_{1-x}O \rightarrow \frac{1 - 4x}{4} Fe + \frac{1}{4} Fe_3O_4 \qquad (33)$$

Cette réaction correspond aussi à la transformation globale $T_1 + T_2 + T_3$.

Le domaine d'existence du stade T_1, correspondant à la lacune de miscibilité métastable, est situé au-dessous de 320 °C environ. Il s'étend approximativement, en ce qui concerne la composition, du protoxyde le plus riche en fer au protoxyde $Fe_{0,92_0}O$.

Le stade T_2 se produit à toutes températures dans le protoxyde riche en oxygène tandis qu'il y a une limite supérieure de température au-dessus de laquelle on ne l'observe pas dans le protoxyde riche en fer. Cette limite, déterminée au microscope, se situe entre 400 et 450 °C pour $Fe_{0,94_8}O$ et $Fe_{0,92_6}O$. L'étude au thermomagnétomètre permettrait de la situer plutôt vers 350 °C pour ces deux compositions, entre 400 et 440 °C pour $Fe_{0,89_7}O$.

Remarquons que la thermomagnétométrie est moins sensible que la microscopie : c'est pourquoi elle conduit à des limites inférieures à celles déterminées au microscope. Ainsi dans l'échantillon $Fe_{0,94_8}O$, vieilli à 400 °C, la quantité de magnétite précipitée durant le stade T_2 est très faible lorsque le stade T_3 commence, elle ne modifie donc pas sensiblement le moment magnétique. Nous retiendrons donc seules les valeurs limites déterminées par l'observation microscopique.

Ces résultats confirment d'ailleurs qualitativement ceux de Fischer et de ses collaborateurs [12, 13]. Ces auteurs ont trouvé pour $Fe_{0,94_8}O$ une limite encore plus élevée, vers 480 °C, et ont observé que cette limite augmente en fonction de la teneur en oxygène jusqu'à une composition voisine de l'eutectoïde, soit $Fe_{0,92_6}O$; au delà de cette composition, T_2 se produit à toutes les températures au-dessous de 570 °C.

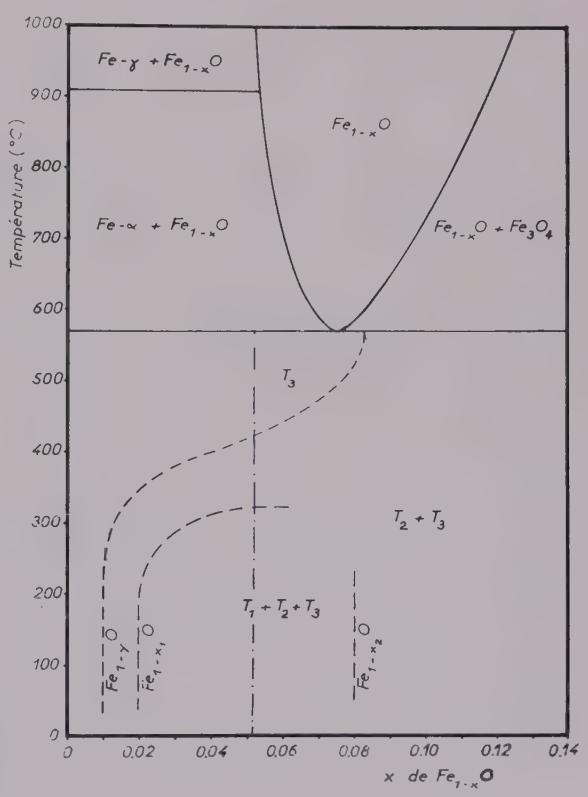


FIG. 98

Domaines d'existence des différents stades de la décomposition de protoxyde de fer.

La réaction T_3 est observée quelle que soit la composition initiale et la température, en dessous de 570 °C.

Nous avons tracé sur un diagramme d'équilibre des limites du domaine correspondant à la lacune de miscibilité métastable (fig. 98). La composition des phases intermédiaires formées pendant T_1 n'a pas pu être déterminée de façon précise.

Sur la même figure a été inscrite la courbe représentant la composition du protoyde métastable $Fe_{1-y}O$ qui apparaît pendant T_2. Cette courbe est un peu au-dessous de celle proposée par Hoffmann [15]. A gauche de cette courbe, la précipitation du fer a pour conséquence un appauvrissement en fer de la matrice, comme l'ont indiqué Fischer et ses collaborateurs [12, 13]. Cependant ces auteurs signalaient qu'au cours du revenu ou de la trempe étagée à 550 °C, le fer précipitait d'abord aux joints de grains, puis la magnétite se formait à côté de ce fer précipité. Nous avons au contraire constaté que fer et magnétite apparaissent simultanément à la surface libre de l'échantillon au cours de traitements à 550 °C. Mais il convient de préciser que les échantillons de Fischer et al. contenaient du fer métallique en excès, dont la présence modifie probablement le début de la précipitation.

La succession des stades intermédiaires peut s'interpréter à l'aide du diagramme de variation en fonction de la composition des énergies libres des différentes phases. Les résultats obtenus permettent de supposer que ce diagramme a l'aspect représenté très schématiquement sur la figure 99 à une température T inférieure à 570 °C. La courbe correspondant au fer se trouve tout à fait à gauche, hors de la figure. P est le protoxyde désordonné, P' et P'' les phases riches en oxygène ordonnées. L'état d'équilibre à la température T correspond aux points où la tangente aux courbes correspondant à Fe et à Fe_3O_4 est commune. L'énergie libre d'un échantillon formé de phase P trempé à la température T ou trempé jusqu'à la température ambiante, puis reporté à cette température, est représentée par la courbe P. Cet état n'est pas stable et l'état d'équilibre est atteint en passant par des états intermédiaires,

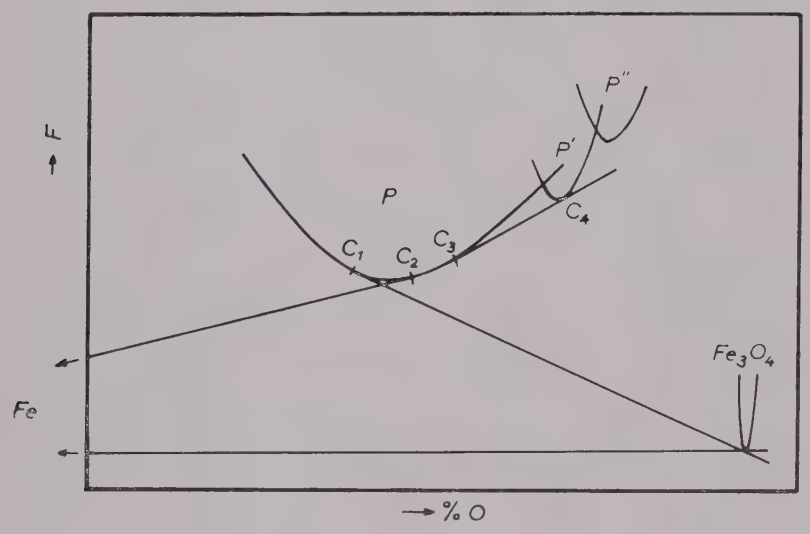


FIG. 99

Représentation schématique des courbes d'énergies libres en fonction de la composition pour le protoxyde de fer au-dessous de 570 °C.

définis par les tangentes communes à deux différentes courbes. Les stades intermédiaires possibles dépendent de la composition initiale C de la phase P après trempe.

a) Si C est à droite de C_3 ($C > C_3$), P (C) peut se décomposer d'abord en P (C_3) et P' (C_4), ensuite en P (C_1) et Fe_3O_4 et finalement en Fe et Fe_3O_4, soit :

(1) P (C) → P (C_3) + P' (C_4)

(2) → P (C_1) + Fe_3O_4

(3) → Fe + Fe_3O_4

b) Si $C_2 < C < C_3$, il n'y a pas formation de P'.

(1) P (C) → P (C_1) + Fe_3O_4

(2) → Fe + Fe_3O_4

c) Lorsque C est entre C_1 et C_2, il y a deux possibilités :

(1) $P(C) \rightarrow P(C_1) + Fe_3O_4$

(2) $\rightarrow Fe + Fe_3O_4$

ou

(3) $P(C) \rightarrow Fe + P(C_2)$

(4) $\rightarrow Fe + Fe_3O_4$

d) Enfin, si C est à gauche de C_1, on peut prévoir la précipitation directe de fer :

(1) $P(C) \rightarrow Fe + P(C_2)$

(2) $\rightarrow Fe + Fe_3O_4$

Ainsi (*a*) — (1) correspond à T_1, (*a*) — (2) à T_2 et (*a*) — (3) à T_3. Les cas (*b*) et (*c*) — (1 et 2) correspondent à T_2 et T_3 (sans T_1). Pour les cas (*c*) — (3 et 4) et (*d*) il y a d'abord précipitation de fer, puis la réaction T_3 se produit.

Les stades intermédiaires ne se produisent pas nécessairement : tout dépend des barrières d'énergies qui doivent être franchies pour la formation des germes des différentes phases.

En général, le changement d'énergie libre ΔF qui accompagne la formation d'un germe non cohérent comprend trois termes :

$$\Delta F = \Delta F_1 + \Delta F_2 + \Delta F_3 \qquad (34)$$

ΔF_1 correspond au changement d'énergie dû au changement de composition et de structure; c'est un terme négatif. ΔF_2 correspond à l'énergie nécessaire pour créer la surface et ΔF_3 à l'énergie de déformation due au changement de volume; les deux derniers termes sont positifs. ΔF_1 et ΔF_3 sont proportionnels au volume du germe et ΔF_2 à sa surface. ΔF dépend donc de la dimension du germe. On peut calculer ΔF à partir de certains modèles, sphère ou cube. On trouve que ΔF a un maximum ΔF_{max} qui correspond à la taille critique. Les germes qui atteignent cette dimension par fluctuation peuvent continuer à croître, car il y a alors une diminution d'énergie libre totale. L'amplitude de la fluctuation d'énergie nécessaire pour atteindre la taille critique détermine l'énergie d'activation : elle est d'autant plus élevée que ΔF_2 et ΔF_3 sont plus grands.

Nous allons essayer d'appliquer la théorie qui précède à la formation de germes de fer ou de magnétite dans FeO. Supposons que ΔF_1 soit du même ordre de grandeur dans les deux cas. ΔF_2 doit être beaucoup moins important pour la magnétite que pour le fer, parce qu'il y a une grande similitude de structure entre celle-là et la matrice. Nous savons que le réseau de la magnétite qui précipite est parallèle à celui du protoxyde :

$$(001)_{FeO} // (001)_{Fe_3O_4}\,; \quad [100]_{FeO} // [100]_{Fe_3O_4}.$$

A partir des données fournies par la diffraction des rayons X, on peut évaluer que la distance entre les atomes d'oxygène dans le protoxyde de fer et dans la magnétite diffère de 1,9 à 3,0 % suivant la composition du protoxyde.

Si l'on suppose que la relation d'orientation pour la formation de FeO sur Fe-α, établie par Mehl et al. [38] soit valable pour la formation de Fe dans FeO, on a :

$$(001)_{FeO} // (001)_{Fe}\,; \quad [010]_{FeO} // [110]_{Fe}$$

La distance des atomes de fer diffère de 5,5 à 6,7 % dans l'oxyde et le métal. Même dans les meilleures conditions, le désaccord réticulaire est plus grand pour l'interface Fe-FeO que pour l'interface FeO-Fe_3O_4, et il faut tenir compte de plus de la nature de l'interface qui influe aussi sur ΔF_2.

Enfin au moment de la formation de la magnétite, le réseau de l'oxygène conserve sa disposition en empilement cubique compact. Au point de vue chimique, le nombre d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ne change pas. Quelques ions de fer quittent leurs sites octaédriques et se placent dans les sites tétraédriques; mais ils ne sortent pas du réseau de l'oxygène. Par contre, la formation du fer donne lieu à une réaction d'ionisation et réduction

$$3\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ Fe^{3+} + Fe$$

et la formation d'un nouveau réseau. Il y aura donc localement une déformation très importante du réseau de l'oxygène, qui devra laisser la place au réseau du métal. Ainsi les deux termes positifs dans l'équation [34] sont beaucoup plus importants pour la germination du fer que pour celle de la magnétite. Par conséquent, l'énergie d'activation pour la formation de fer est très grande. C'est d'ailleurs probablement la raison pour laquelle le fer précipite de préférence aux joints de grains, où l'interface entre les deux phases de nature très différente — l'une ionique et l'autre métallique — peut être formé plus facilement.

On conçoit ainsi que lorsque C est compris entre C_1 et C_2 on obtienne (c) — (1) et (2) plutôt que (c) — (3) et (4), c'est-à-dire formation de Fe_3O_4 plutôt que de Fe.

Pour $C < C_1$, s'il existe des germes de fer ou des sites favorables à la formation de ces germes (joints de grains), ils peuvent croître et l'on doit avoir successivement (d) — (1) et (d) — (2). Mais en l'absence de germes de fer, on conçoit que l'on obtienne directement (d) — (2) : c'est bien ce que l'on observe expérimentalement.

VI.2. - TRANSFORMATION T_1.

L'apparition des satellites sur les diagrammes de diffraction des rayons X au début du vieillissement d'une solution solide sursaturée a été observée pour la première fois par Bradley [40] avec l'alliage Cu-Ni-Fe. Depuis, un grand nombre d'alliages qui se comportent de la même façon a été étudié : Au-Pt [22], Ni-Al [41], Ni-Ti [42], Cu-Ti [43], etc.

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'interprétation de ce phénomène, parmi lesquels les plus intéressants sont celui de Daniel et Lipson [23] et celui de Guinier [44]. Ils correspondent tous les deux à la formation de zones enrichies en un élément, bordées de zones appauvries en cet élément. Dans le premier cas, on suppose qu'il y a une modulation quasi périodique de la composition, par conséquent, du paramètre du réseau et dans l'autre que des zones formées de trois feuillets sont réparties au hasard dans la matrice.

Pour la pré-précipitation dans le protoxyde de fer les observations que nous avons effectuées au microscope électronique par transmission sont en faveur de la modulation périodique. En effet, les images montrent que l'on a dans l'espace un réseau à trois dimensions de plaquettes parallèles à chaque famille de plans {100}. On peut supposer alors que la modulation est indépendante dans les trois directions perpendiculaires à chaque famille de plaquettes, c'est-à-dire dans les directions $< 100 >$. Le schéma de la figure 100 montre la disposition des plans réticulaires perpendiculairement à un plan (100). Ce modèle rend compte de la forme et de la disposition des nœuds satellites sur les diagrammes de diffraction des rayons X et des images obtenues au miscroscope électronique, à partir de protoxyde traité à 300 °C.

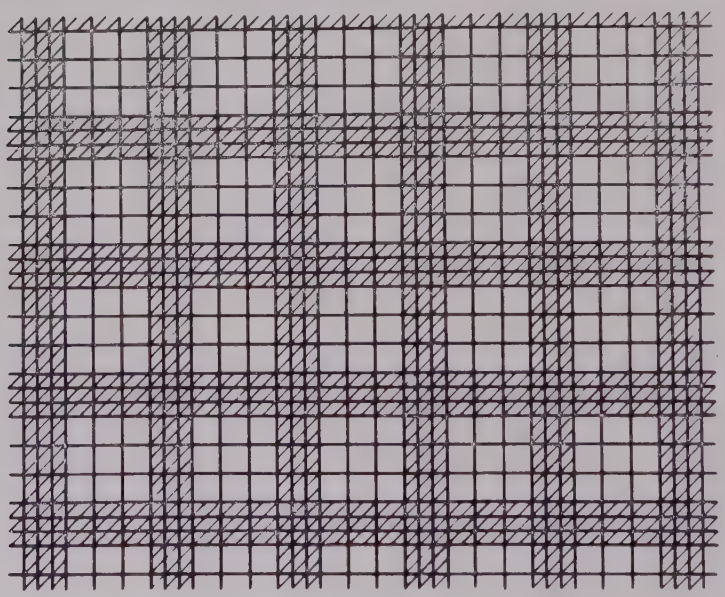


FIG. 100

Mode de modulation du réseau représenté à deux dimensions.

VI.3. - TRANSFORMATON T_2.

L'existence du stade T_2, correspondant à la précipitation de la magnétite seule, a été signalée par plusieurs auteurs, notamment par Fischer et ses collaborateurs [12]. En effet, ces auteurs ont observé des précipités très fins de magnétite pendant le revenu ou la trempe étagée aux températures comprises entre 145 et 350 °C, ainsi que des rosettes de magnétite autour des précipités primaires du fer après traitement entre 350 et 450 °C. Cependant ils n'ont pas précisé le mode de formation de cette magnétite. Paidassi [45] et Himmel [46] ont constaté, d'autre part, que Fe_3O_4 précipite préférentiellement aux sous-joints dans le protoxyde riche en oxygène.

Notre étude apporte donc les résultats complémentaires suivants :

1) Les germes de magnétite se forment instantanément sur les sous-joints, sur les dislocations et éventuellement sur d'autres défauts cristallins.

2) Le réseau de la magnétite est parallèle à celui de la matrice et la croissance s'effectue en dendrites.

3) Le front de croissance des dendrites est parallèle aux directions $< 110 >$.

4) La matrice autour des branches de dendrites est enrichie en fer.

Il n'y a pas de relation évidente entre les stades T_1 et T_2, mais la formation de zones enrichies en oxygène doit faciliter la germination de la magnétite.

La précipitation préférentielle sur les dislocations est un processus très fréquent dans les alliages métalliques, dont l'étude a été approfondie grâce à la microscopie électronique par transmission (voir par exemple Nicholson [47]). Cahn a pu estimer la fréquence de germination dans un cas particulier [48]. Il a trouvé une fréquence de $10^{-70}/cm^3/s$ pour la germination sur les dislocations lorsque leur densité est $10^8/cm^2$. On explique cet effet par la relaxation des contraintes autour de la dislocation lorsque le germe se forme. L'énergie ΔF_3 de l'expression [34] peut alors être négative. Si $|\Delta F_1|$ est assez grande, ΔF décroît continuellement en fonction de la taille du germe et il n'y a pas de barrière d'énergie à franchir sinon celle de la diffusion atomique. Dans le cas où $|\Delta F_1|$ est peu importante, ΔF décroît au début, passe par un minimum, suivi d'un maximum peu important et ensuite décroît de nouveau. Le minimum de ΔF correspond à un état métastable (atmosphères de Cottrell).

Lorsque la barrière d'énergie est très faible ou nulle, c'est la vitesse de diffusion atomique qui détermine la vitesse de précipitation. Et cette dépendance de la vitesse de diffusion explique que les dendrites deviennent de plus en plus épaisses lorsque la température décroît, le nombre de germes étant plus faible.

Dans le cas du protoxyde très riche en oxygène, Himmel [46] a signalé que la densité des précipités semble plus grande que celle des dislocations. C'est ce que nous avons effectivement observé dans du protoxyde riche en oxygène : à l'état trempé, la densité des précipités sur une coupe est de l'ordre de $10^7/cm^2$ alors que celle des dislocations est de l'ordre de $10^5/cm^2$ [49].

La vitesse de décomposition dépend aussi de la composition et de la perfection des grains. Ainsi dans un même échantillon on observe que la densité des précipités est très différente d'un grain à l'autre. C'est certainement pour cette raison que la vitesse de décomposition est différente suivant les auteurs. En particulier dans les échantillons de Fischer, Hoffmann et Shimada [12], la transformation T_2 se poursuivait au delà de 24 heures à 350 °C ou de 266 heures à 250 °C. Au contraire, dans nos échantillons riches en fer, T_2 se termine au bout de 3 à 4 heures à 350 °C et de 20 à 30 heures à 250 °C.

L'augmentation du paramètre de la maille de la matrice et un élargissement des raies de diffraction des rayons X consécutifs à la précipitation de la magnétite ont été signalés par plusieurs auteurs [8, 12, 14]. Pour vérifier ces observations nous avons effectué quelques mesures du paramètre durant le stade T_2. L'augmentation du paramètre était importante, mais les raies du protoxyde étaient tellement floues qu'une détermination précise n'était pas possible. Par contre, nous avons observé sur les diagrammes de cristal oscillant un dédoublement des raies du protoxyde (fig. 101), qui correspond à la formation des zones enrichies en fer autour des dendrites de magnétite et limitées par une interface nettement visible au microscope. La transformation T_2 est une réaction discontinue : il y a la formation simultanée de magnétite et de protoxyde enrichi en fer avec un changement abrupt de composition à l'interface entre la matrice et le protoxyde enrichi.

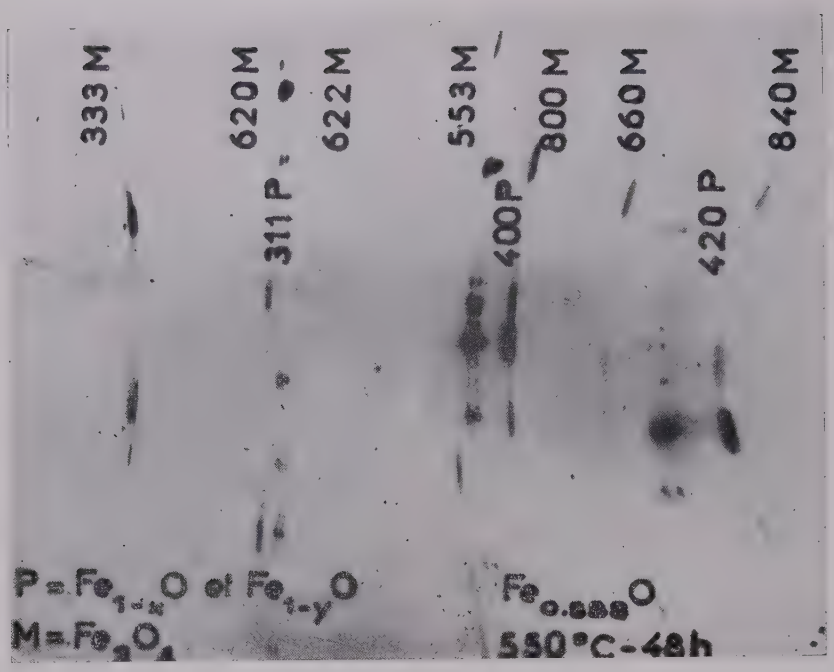


FIG. 101

Diagramme de diffraction des rayons X (cristal oscillant) sur un échantillon polycristallin $Fe_{0,888}O$ traité 48 heures à 550 °C. Noter le dédoublement des réflexions de FeO.

Enfin, les courbes de transformation obtenues à l'aide du thermomagnétomètre peuvent être interprétées par la théorie de la germination et de la croissance, comme nous l'avons montré plus haut.

Nous pouvons préciser maintenant que l'élargissement des raies Debye-Scherrer est dû à la fois à l'existence de protoxyde de deux compositions différentes et à la modulation du réseau dans les zones non encore affectées par T_2.

VI.4. - TRANSFORMATON T_3.

C'est surtout la transformation T_3 qui avait été examinée antérieurement. Nos observations sont en accord avec les travaux précédents. La décomposition conduit à une structure perlitique vers 500 °C et à une structure plus fine, rappelant la troostite entre 400 et 500 °C. Cependant Fischer et ses collaborateurs n'ont observé que T_2 au-dessous de 400 °C et Collongues a noté une structure granulaire et fine vers 400 °C.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que le protoxyde riche en fer subit au-dessous de 400 °C la transformation T_2 avant la transformation T_3. Les caractéristiques de ce stade T_3 sont les suivantes. Les germes des nouvelles phases (Fe et Fe_3O_4) se forment aux joints de grains à basse température, à l'intersection des joints et à la surface libre de l'échantillon à haute température. Dans un monocristal, ils se forment toujours à la surface de l'échantillon, vraisemblablement sur des défauts. Les précipités croissent ensuite vers l'intérieur du grain et à basse température leur développement est arrêté au moment de la rencontre avec un autre précipité ou avec un joint. A température élevée, les nodules peuvent franchir les joints. Le nombre de germes décroît lorsque la température du revenu s'élève: à basse température, les germes sont très proches et il se forme rapidement un front de croissance parallèle au joint de grains de départ, alors qu'aux températures élevées, ils se développent indépendamment en nodules. La fréquence de germination dépend de la nature du joint, c'est-à-dire de la désorientation entre les deux grains qu'il sépare.

Ces caractères de la transformation T_3 sont analogues à ceux de la réaction perlitique des aciers ou de la précipitation discontinue dans les alliages métalliques.

Dans les alliages métalliques non écrouis, les germes apparaissent sur un des côtés d'un joint mais leurs constituants ont une certaine relation d'orientation cristallographique avec leur grain d'origine et non pas avec le grain dans lequel ils poussent. Dans un échantillon écroui, par contre, le nombre de germes est grand et ils se forment souvent des deux côtés des joints. La relation cristallographique devient alors plus complexe. Le protoxyde se comporte comme un échantillon métallique écroui : les germes se forment simultanément des deux côtés des joints.

Il n'y a pas de relation directe d'orientation entre la matrice et les phases d'équilibre, le fer et la magnétite, formées pendant le stade T_3, alors que la magnétite précipitée pendant le stade T_2 a un réseau tout à fait parallèle à celui de la matrice. En effet, comme nous l'avons montré plus haut (fig. 62), un monocristal décomposé complètement en T_3 donne un diagramme de diffraction des rayons X sur lequel on trouve des anneaux correspondant au fer et à la magnétite.

Il semble donc que la magnétite et le fer se forment dans le nodule de T_3 sous forme de petites particules désorientées.

Enfin, les courbes obtenues à l'aide du thermomagnétomètre pour la transformation T_3 s'interprètent par la théorie de la germination et de la croissance. Les résultats de thermomagnétométrie et ceux de l'étude métallographique se complètent. En particulier, les différentes formes des nodules de T_3 se traduisent sur les courbes de transformation par différentes valeurs de l'exposant n dans l'expression (13).

Conclusion

Nous avons utilisé pour ce travail des méthodes complémentaires : micrographie électronique et optique, thermomagnétométrie et diffraction des rayons X. Elles nous ont permis l'étude détaillée des processus de la décomposition du protoxyde de fer au-dessous de 570 °C.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

Le protoxyde dont la composition initiale est comprise entre $Fe_{0,94_3}O$ et $Fe_{0,92_0}O$ se décompose au-dessous de 310 °C en 3 stades.

Au cours du premier stade, la matrice se dédouble en un mélange de deux phases cohérentes, l'une riche en fer, l'autre riche en oxygène et ordonnée. La phase riche en oxygène forme un réseau à trois dimensions de plaquettes parallèles aux plans {100}. La répartition quasi périodique de ces plaquettes dans les directions <100> produit une diffusion anormale des rayons X ayant la forme de nœuds satellites.

La coexistence momentanée des deux phases montre qu'il y a une lacune de miscibilité métastable dans le diagramme fer-oxygène. Ses limites approximatives sont l'isotherme 320 °C et la composition $Fe_{0,92_0}O$.

Le deuxième stade T_2 de la décomposition correspond à la précipitation discontinue de la magnétite. Elle apparaît par germination sur les dislocations et les sous-joints et se développe en dendrites, tandis que la matrice adjacente s'enrichit en fer.

Durant le troisième stade, le protoxyde enrichi en fer se transforme en fer et magnétite suivant une réaction également discontinue, mais qui se propage à partir des joints de grains.

En dehors de la lacune de miscibilité métastable, il n'y a qu'un ou deux stades pour la décomposition.

La transformation qui correspond au stade T_2 est d'autant plus rapide que le protoxyde initial est plus riche en oxygène. Elle n'existe pas à hautes températures lorsque le protoxyde est riche en fer. La réaction T_3 a une vitesse maximale vers 400 °C. Cette vitesse est plus grande dans les échantillons riches en oxygène.

La transformation complète du protoxyde en fer et magnétite produit un important changement de volume spécifique. Il en résulte des perturbations du réseau qui se conservent au cours de la transformation inverse si elle a lieu à température basse. A haute température, ces perturbations sont à l'origine d'une recristallisation. Les nouveaux grains formés sont souvent exempts de sous-joints, ce qui retarde l'apparition de la réaction T_2 lors d'un nouveau traitement de revenu.

BIBLIOGRAPHIE.

1. G. Chaudron. — *C. R. Acad. Sc.* (1921), *172*, 152.
2. L. S. Darken et R. W. Gurry. — *J. Am. Chem. Soc.* (1945), *67*, 1398 et (1946), *68*, 798.
3. E. R. Jette et F. Foote. — *J. Chem. Phys.* (1933), *1*, 29.
4. J. Benard. — *Bull Soc. Chim. France* (1949), *16*, D. 109.
5. F. Marion. — Thèse, Nancy (1954); *Doc. Métallurgique* (1955), n° 24, 87.
6. H. J. Engell. — *Arch. Eisenhüttenw.* (1957), *28*, 109.
7. C. Offroy et L. Aubry. — *Mém. Scient., Rev. Mét.* (1963), *60*, 476.
8. R. Collongues. — Thèse, Paris (1954); *Publ. Scient. Techn. Min. Air* (1957), n° 234.
9. W. L. Roth. — *Acta Crystal.* (1960), *13*, 140.
10. J. Manenc, J. Bourgeot et J. Benard. — *C. R. Acad. Sc.* (1963), *256*, 931.
11. G. Chaudron et H. Forestier. — *C. R. Acad. Sc.* (1924), *178*, 2173.
12. W. A. Fischer, A. Hoffmann et R. Shimada. — *Arch. Eisenh.* (1956), *27*, 521.
13. W. A. Fisher et A. Hoffmann. — *Arch. Eisenh.* (1958), *29*, 107.
14. J. Benard et G. Chaudron. — *C. R. Acad. Sc.* (1936), *202*, 1336.
G. Chaudron et J. Benard. — *Bull Soc. Chim. France* (1949), D. 117.
15. A. Hoffmann. — *Z. f. Elektrochem.* (1959), *63*, 207.
16. H. Etienne. — Thèse, Nancy (1960).
17. J. Benard. — *C. R. Acad. Sc.* (1936), 203, 1356.
18. H. Nowotny et F. Halla. — *Naturwissens.* (1958), *45*, 384.
19. J. Manenc, G. Vagnard et J. Benard. — *C. R. Acad. Sc.*. (1962), *254*, 1777.
20. J. Manenc, J. Bourgeot et T. Herai. — *C. R. Acad. Sc.* (1964), *258*, 4263.
21. G. R. Brooker et R. Stickler. — *British J. Appl. Phys.* (1962), *13*, 446.
22. T. J. Tiedema, J. Bouman et W. G. Burgers. — *Acta Met.* (1957), *5*, 310.
23. V. Daniel et H. Lipson. — *Proc. Roy. Soc.* (1943), *A 181*, 368.
24. G. Vagnard et J. Manenc. — *Mém. Scient. Rev. Mét.* (1963), *60*, 625.
25. H. E. Cleaves et J. M. Hiegel. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.* (1942), *28*, 643.
26. R. T. Howard et M. Cohen. — *Trans. AIME* (1947), *172*, 413.
27. J. E. Hillard et J. W. Cahn. — *Trans. AIME* (1961), *221*, 344.
28. J. W. Cahn et W. C. Hagel. — *Decomposition of austenite by diffusional process*, John Wiley, New York (1962), p. 131.
29. W. A. Johnson et R. F. Mehl. — *Trans. AIME* (1939), *135*, 416.
30. M. Avrami. — *J. Chem. Phys.* (1939), *7*, 1103. (1940), *8*, 212; (1941), *9*, 177.
31. J. W. Cahn. — *Acta Met.* (1956), *4*, 449.
32. B. Ilschner. — *Arch. Eisenh.* (1956), *27*, 275. (1941), *9*, 177.
33. H. Bohm. — *Metall* (1959), *13*, 929.
34. F. C. Hull, R. A. Colton et R. F. Mehl. — *Trans. AIME* (1942), *150*, 185.
35. E. Scheil et A. Lange-Weise. — *Arch. Eisenh.* (1937), *11*, 93.
36. W. A. Anderson et R. F. Mehl. — *Trans. AIME* (1942), *150*, 260.
37. C. Zener. — *Trans. AIME* (1946), *167*, 405.
38. R. F. Mehl, E. L. Mc Candless et F. N. Rhines. — *Nature* (1934), *134*, 1009.
R. F. Mehl et E. L. McCandless. — *Trans. AIME* (1937), *125*, 531.
39. J. Paidassi et D. Fuller. — *C. R. Acad. Sc.* (1958), *246*, 604.
40. A. J. Bradley. — *Proc. Phys. Soc.* (1940), *52*, 80.
41. J. Manenc. — *Acta Met.* (1959), *7*, 124.
42. C. Buckle, B. Genty et J. Manenc. — *Mém. Scient. Rev. Mét.* (1959), *56*, 247.
43. C. Buckle et J. Manenc. — *Mém. Scient. Rev. Mét.* (1960), *57*, 436.
44. A. Guinier. — *Acta Met.* (1955), *3*, 510.
45. J. Paidassi. — *Mém. Scient. Rev. Mét.* (1955). *52*, 869.
46. L. Himmel. — *Kinetics of high temperature processes*, W. D. Kingery, éd. M.I.T. (1959), p. 135.
47. R. B. Nicholson. — *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, G. Thomas et J. W. Washburn, éd. Interscience (1963), p. 861.
48. J. W Cahn. — *Acta Met.* (1957), *5*, 169.
49. J. W. Washburn. — *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, G. Thomas et J. W. Washburn, éd. Interscience (1963), p. 301.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Oxydes non stoechiométriques des éléments des groupes 4 A et 5 A

Vu et approuvé :

Paris, le 23 décembre 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

Extrait de " Métaux, Corrosion, Industries ", nos 478, juin 1965, et 481, septembre 1965

Imp. du Commerce, St-Germain-en-Laye